Série E
N° d'ordre :
201

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-CLAUDE MAIRE

1re **THÈSE.** — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN IV.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 janvier 1961 devant la Commission d'examen.

MM. A. MAILLARD..... *Président.*
C. PRÉVOST.....
H. BENOIT..... *Examinateurs.*
J. BYE.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

Série E
N° d'ordre :
201

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-CLAUDE MAIRE

1re **THÈSE.** — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN IV.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 janvier 1961 devant la Commission d'examen.

MM. A. MAILLARD..... *Président.*
C. PRÉVOST.....
H. BENOIT..... *Examinateurs.*
J. BYE.....

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1961

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen ..... M. le Professeur J. VIVIEN.

Doyens honoraires. MM. A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.-J. MARESQUELLE.

Professeurs honoraires ..... MM. Ed. BAUER, P. DE BEAUCHAMP, L. BOUNOURE, A. CHRÉTIEN, H. CARTAN, C. CHABAUTY, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRÉCHET, G. FOEX, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HEE, Mme A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMÉE, P. L'HÉRITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLIVIER, G. RIBAUD, R. ROMANN, E. TERROINE, E. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF.

Professeurs .....

MM.

G.	CERF	T	Analyse supérieure.
H.	WEISS	T	Physicochimie des hydrocarbures.
G.	HUGEL	T	Chimie du pétrole.
R.	BONNET	T	Chimie biologique.
H.-J.	MARESQUELLE.	T	Biologie végétale.
A.	ROUSSEL	T	Calcul différentiel et intégral et Théorie des fonctions.
H.	FORESTIER	T	Chimie générale.
Ch.	SADRON	T	Physicochimie macromoléculaire.
J.	ROTHE	T	Physique du Globe.
P.	LACROUTE	T	Astronomie.
J.	VIVIEN	T	Zoologie et Embryologie expérimentale.
L.	BOISSELET	T	Chimie analytique du pétrole.
A.	MAILLARD	TTP	Chimie.
S.	GORODETZKY	T	Physique générale et Physique nucléaire.
L.	SACKMANN	TTP	Mécanique des fluides.
J.	BYE	T	Chimie minérale et Chimie physique.
R.	LOMBARD	T	Chimie organique.
Mlle	M. PEREY	T	Chimie nucléaire.
Ph.	PLUVINAGE	T	Physique théorique.
S.	GOLDSZTAUB	T	Minéralogie et Pétrographie.
P.	JOLY	T	Biologie générale.
H.	BENOIT	T	Physique générale.
J. L.	KOSZUL	T	Topologie.
P.	CÜER	T	Physique générale et Physique corpusculaire.
G.	VIAUD	T	Psycho-physiologie.
G.	MILLOT	T	Géologie et Paléontologie.
R.	LECOLAZET		Physique du Globe.
H.	SAUCIER	TTP	Minéralogie.
R.	ROHMER	TTP	Chimie P. C. B.
Mlle	S. GILLET	TTP	Paléontologie.
Mlle	A. GAGNIEU	TTP	Botanique.
R.	THOM	T	Mécanique rationnelle.
S.	NIKITINE	T	Physique générale.
F.	STUTINSKY	T	Physiologie générale.
B.	WURTZ		Chimie biologique.
J.	BRENET	TTP	Chimie physique.
G.	OURISSON	TTP	Chimie.

MM.

Professeurs	Fr. STEPHAN		Zoologie.
	Cl. LEVI	TTP	Biologie générale.
	A. COCHE		Chimie nucléaire.
	R. CERF	TTP	Physique.
	M. BERGER		Mathématiques.
	J. FRENKEL		Mathématiques.
	P. TAGLANG		Physique.
	J. P. LONCHAMP		Physique.
Maîtres de Conférences	J. PARROD		Chimie.
	J. BOSCHER		Mécanique des Fluides.
	A. SIGOT		Zoologie.
	A. DELUZARCHE		Chimie.
	J. COGNE		Géologie.
	R. WEY		Minéralogie.
	J. WUCHER		Physique.
	J. YOCCOZ		Physique mathématique.
	A. FUCHS		Mathématiques.
	J. B. DONNET		Chimie physique.
	Mme D. MAGNAC		Physique.
	R. ARMBRUSTER		Physique.
	Mme M. BRINI		Chimie.
	A. GALLMANN		Physique.
	M. DAUME		Physique.
	J. P. ADLOFF		Chimie nucléaire.
	P. MIALHE		Physiologie animale.
	A. ROCHE		Physique du Globe.
	L. HIRTH		Botanique.
	J. GREMILLARD		Mathématiques.
	G. PERNY		Physique.
	J. LEVISALLES		Chimie.
	D. BERNARD		Mathématiques.
	R. BARO		Physique.
	G. LAPRAZ		Botanique.
	H. DANAN		Physique.
	M. ZISMAN		Mathématiques.
	E. DANIEL		Mathématiques.
	F. NORGUET		Mathématiques.
	P. CHEVALLIER		Physique.
Secrétaire	G. SAINT-PÉ.		

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550011_0001

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Je remercie M. C. Prévost, Professeur à la Sorbonne, d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury,

M. le Professeur Maillard, qui m'a permis d'effectuer ce travail dans d'excellentes conditions matérielles et n'a cessé de porter à mes recherches le plus vif intérêt,

M. le Professeur Deluzarche, pour les conseils qu'il m'a prodigués,

MM. les Professeurs H. Benoit et J. Bye, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux,

Ainsi que tout le personnel de l'E. N. S. C. S. et tous mes camarades qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN IV [*]

Par Jean-Claude MAIRE

INTRODUCTION

Les dérivés de la forme $M(OR)_n$, où M est un métal de valence n et R un radical alcoyle, sont bien connus dans le cas où M est un élément à propriétés métalliques nettement marquées, par exemple un métal alcalin ou l'aluminium, en raison de l'intérêt que présentent ces composés en synthèse organique ; par contre, les composés de ce type où M est un élément de transition sont bien moins connus. Meerwein [1] [2] [3] [4] leur avait consacré d'importants travaux de 1927 à 1937 ; depuis ils avaient sombré dans l'oubli, jusqu'à ce que le prodigieux développement pris par les dérivés du silicium ne vienne leur donner un regain d'intérêt. On doit surtout noter les travaux effectués par une équipe de chercheurs anglais, animée par Bradley et Wardlaw [5] [6] [7] [8] [9] [10].

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 23 janvier 1961 devant la Commission d'examen.

(1) H. Meerwein, *Ann. Chem.*, 1927, **455**, 232.

(2) H. Meerwein et T. Bersin, *Ibid.*, 1929, **476**, 113.

(3) H. Meerwein et E. Geschke, *J. prakt. Chem.*, 1937, **147**, 203.

(4) H. Meerwein, *Ibid.*, 1937, **147**, 211.

(5) D. C. Bradley, M. A. Saad et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1091.

(6) D. C. Bradley et W. Wardlaw, *Ibid.*, 1955, 3977.

(7) D. C. Bradley, W. Wardlaw et A. Whitley, *Ibid.*, 1956, 5 et 1139.

(8) D. C. Bradley, A. K. Chatterjee et W. Wardlaw, *Ibid.*, 1956, 2381 et 4489.

(9) D. C. Bradley, L. J. Kay et W. Wardlaw, *Ibid.*, 1956, 4916.

(10) P. A. Thiessen et O. Koerner, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1930, **83**, 195.

En ce qui concerne l'étain, Meerwein avait préparé le tétraéthoxyde $Sn(OEt)_4$, en faisant réagir le tétrachlorure sur l'éthylate de sodium dans diverses conditions de température, et avait signalé les difficultés résultant de la formation d'alcoxosels. Thiessen et Koerner ([10]) ont préparé en 1930 le composé $Sn(OEt)_4.2\ EtOH$; mais depuis la publication de ces travaux, nul ne s'était intéressé à cette question au moment où nous avons entrepris ce travail.

Diverses méthodes ont été proposées pour préparer les alcoxydes. Elles partent du chlorure correspondant ou de l'oxyde dans le cas où celui-ci possède des propriétés d'anhydride. Les deux méthodes peuvent donc se schématiser ainsi :

$$MO_{n/2} + n\mathrm{ROH} \rightarrow M(OR)_n + n/2\ H_2O$$

et :

$$MCl_n + n\mathrm{ROH} \rightarrow M(OR)_n + n\mathrm{HCl}.$$

Dans le premier cas l'eau qui se forme est très gênante car les alcoxydes sont très hydrolysables. Diverses solutions avaient été proposées pour l'éliminer, toutes basées sur l'entraînement azéotropique, avec recyclage de l'entraîneur. Cette méthode a été appliquée avec succès à la préparation des alcoxydes du phosphore et de l'arsenic trivalents, mais reste d'une application limitée car l'alcoxyde doit être peu sensible à l'eau.

Suivant la deuxième méthode, la réaction telle qu'elle est écrite n'est jamais réalisée. Pour obtenir le remplacement de tous les atomes de chlore par des radicaux alcoxy il faut éliminer l'acide chlorhydrique formé. Il peut suffire d'entraîner l'acide chlorhydrique formé par barbotage d'air sec ([11]), mais il faut généralement le neutraliser soit par barbotage d'ammoniac sec ([12]) soit par des bases organiques, par exemple la pyridine ou la pipéridine, ou remplacer l'alcool par l'alcoolate de sodium.

Nous avons donc essayé d'appliquer au cas de l'étain tétravalent ces différentes méthodes de préparation ; l'emploi de l'oxyde d'étain SnO_2 étant exclu, celui-ci ne présentant des propriétés acides que vis-à-vis des bases très fortes.

([11]) A. P. Kreshkov et G. D. Nassonova, *Zhur. Obshchei Khim.*, 1949, **19**, 66.
([12]) Brevet I. G. a. g. Fr. 818 570, 29 septembre 1937.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN TÉTRAVALENT

A. — Réaction directe du tétrachlorure d'étain sur les alcools.

Si on mélange du tétrachlorure d'étain et de l'alcool à la température ordinaire il se produit une vive réaction, avec production d'abondantes fumées blanches, accompagnée d'un important dégagement de chaleur. Si on prend soin de refroidir préalablement l'alcool, de diluer le tétrachlorure avec du benzène et d'absorber la chaleur dégagée par la réaction avec un bain réfrigérant, la réaction se fait calmement et on obtient des produits variables suivant les proportions utilisées, ainsi qu'il ressort des travaux antérieurs de Laubengayer et Smith ([13]) et de Bradley et Wardlaw ([14]).

Dans le cas de l'alcool éthylique on peut obtenir le composé : $SnCl_3(OEt).EtOH$ qui est un corps bien cristallisé en aiguilles trapues, facilement recristallisable dans l'alcool sans modification. Ce composé est soluble dans les solvants organiques habituels, peu sensible à l'humidité. Bien qu'apparemment très bien cristallisé ce produit ne donne qu'un spectre X très flou. L'introduction d'un barbotage d'air ne modifie pas les produits de cette réaction. Si les proportions sont différentes on obtient un simple composé d'addition $SnCl_4.2\ EtOH$ dont nous reparlerons à propos de la préparation du diéthylate de tétraéthoxyde d'étain.

Dans le cas de l'alcool propylique normal, si on mélange le tétrachlorure et l'alcool, dans les proportions de 1 mole de tétrachlorure pour un peu plus de 4 moles d'alcool, le mélange se prend en une masse cristalline. Ces cristaux qui sont stables en présence d'un excès d'alcool se liquéfient dès qu'on les en sépare. On a pu constater que la liquéfaction des cristaux se faisait sans changement de poids ; ceci permet de faire des prélèvements en vue de dosages sans que la liquéfaction modifie le pourcentage d'étain. Ces dosages montrent qu'il s'agit du composé :

$$SnCl_4,\ 4\ Pr_nOH.$$

([13]) A. W. Laubengayer et W. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5985.
([14]) D. C. Bradley, E. V. Caldwell et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1957, 3039.

Si on refroidit, dans un mélange acétone-carboglace, le liquide provenant de la liquéfaction des cristaux, il cristallise un produit qui est stable. L'analyse montre qu'il s'agit de $SnCl_4 . 2\ Pr_nOH$. La liquéfaction des cristaux de premier type est donc due à leur instabilité en l'absence d'un excès d'alcool. La décomposition a lieu suivant la réaction :

$$SnCl_4,\ 4\ Pr_nOH \rightarrow SnCl_4,\ 2\ Pr_nOH + 2\ Pr_nOH$$

l'alcool libéré dissolvant le dialcoolate formé. Dans le cas de l'alcool isopropylique on peut également obtenir le composé $SnCl_4 . 4\ Pr_iOH$ mais le produit stable dans les conditions normales est le diisopropylate $SnCl_4 . 2\ Pr_iOH$.

Les résultats des dosages sont les suivants :

$SnCl_4 . 4\ Pr_nOH$: Mes. p. 100 : Sn, 23,6 ; Cl, 28,2 ; OR, 48,4. — Calc. : Sn, 23,8 ; Cl, 28,2 ; OR, 48,0.

$SnCl_4 . 2\ Pr_nOH$: Mes. p. 100 : Sn, 31,0 ; Cl, 37,1 ; Or, 32,0. — Calc. : Sn, 31,3 Cl, 37,4 ; OR, 31,5.

$SnCl_3(OEt) . EtOH$: Mes. p. 100 : Sn, 37,4 ; Cl, 33,3 ; OR, 28,8. — Calc. : Sn, 37,7 ; Cl, 33,7 ; OR, 28,4.

Mode opératoire. — 1° 223 g de tétrachlorure d'étain sont ajoutés à 80,5 g d'alcool éthylique bien refroidi. Le mélange se solidifie. On ajoute alors juste assez de benzène (800 cm^3 environ) pour obtenir à ébullition une dissolution complète. Par refroidissement on obtient un produit cristallisé. En concentrant la liqueur-mère, on peut obtenir une deuxième quantité de produit. Le rendement est de 90 p. 100.

2° 26 g de tétrachlorure d'étain sont introduits dans 50 g d'alcool propylique normal préalablement refroidi. Le mélange se prend en masse. On essore rapidement la moitié du mélange, et on obtient des cristaux incolores de $SnCl_4 . 4\ Pr_nOH$, instables à l'air. Le rendement est de 18 g. On liquéfie par un léger chauffage le reste du mélange, puis on refroidit dans le mélange acétone-carboglace. On obtient de beaux cristaux transparents de $SnCl_4 . 2\ Pr_nOH$. Rendement : 10 g.

Le même mode opératoire est applicable à l'alcool isopropylique.

B. — Méthode à la pyridine.

Sous le nom de méthode à la pyridine, on désigne en réalité deux méthodes :

La première consiste à neutraliser l'acide chlorhydrique formé par action du tétrachlorure sur l'alcool, en ajoutant de la pyridine.

Suivant la deuxième méthode, on fait réagir un composé d'addition du chlorure et d'une base organique sur l'alcool avec formation de l'alcoxyde et précipitation du chlorhydrate de la base.

En procédant suivant la première méthode, nous avons obtenu le composé d'addition $SnCl_4$, 2 Py, l'alcool étant récupéré intégralement. Ce même composé traité sous reflux par un alcool, même de point d'ébullition élevé, ne réagit pas. La liaison donneur-accepteur $SN \leftarrow Py$ est trop stable pour que la réaction puisse se faire. Une autre preuve de la solidité de cette liaison réside dans le fait que, si on traite le composé $SnCl_4$, 4 Pr_nOH dont nous avons parlé ci-dessus par de la pyridine, il précipite $SnCl_4$, 2 Py, et l'alcool est libéré suivant la réaction :

$$SnCl_4, \ 4\ Pr_nOH + 2\ Py \rightarrow SnCl_4, 2\ Py + 4\ Pr_nOH.$$

La réaction a été suivie par dosage de la pyridine par la méthode de Spacu ([15]) et nous avons montré qu'elle est instantanée et quantitative, ce qui a été confirmé par détermination de la quantité d'alcool libéré par chromatographie en phase gazeuse.

Le composé $SnCl_4$, 2 Py est connu depuis longtemps. A l'air il perd, dès la température ordinaire, une molécule de pyridine et se transforme en $SnCl_4$, Py, qui est un produit très stable, que l'on peut sublimer sans modification, même à la pression atmosphérique. Toutefois, on peut chauffer une quantité pesée de ce produit jusqu'à 80° C sans constater de perte de poids. Ceci a été confirmé par une étude thermogravimétrique.

Partie expérimentale. — 1° 5,2 g de tétrachlorure d'étain sont ajoutés à 17,6 g d'alcool éthylique et 25 cm^3 de benzène préalablement refroidi. On laisse reposer deux heures, puis on ajoute 6,4 g de pyridine. Il se forme un précipité dont le poids est d'environ 8 g, qui est le composé d'addition $SnCl_4$, 2 Py. Ce précipité est filtré sur Buchner, lavé avec du benzène, puis le filtrat est porté à 100 cm^3 et analysé par chromatographie en phase gazeuse. On constate qu'il reste la totalité de l'alcool et, à peu près, la moitié de la pyridine.

2° 10 g du composé $SnCl_4$, 2 Py sont ajoutés à un large excès d'alcool butylique. Le tout est porté à l'ébullition pendant deux heures. A la fin de cette opération on a pu récupérer par filtration 9 g du composé initial, qui n'a donc pas réagi. En analysant le filtrat par chromatographie, on constate que la pyridine y est pré-

([15]) G. Spacu, *Anal. Chem.*, 1924, **64**, 330.

sente en petite quantité, sans doute par suite de la décomposition partielle de $SnCl_4$, 2 Py en $SnCl_4$, Py.

3° A 5 g du composé $SnCl_4$, 4 Pr_nOH dissous dans 20 cm^3 de benzène, on ajoute 6,32 g de pyridine diluée avec du benzène. Le précipité qui se forme est filtré, lavé, séché et pesé : 4,2 g. On peut doser l'alcool par chromatographie en phase gazeuse, on retrouve la totalité de l'alcool contenu dans le composé de départ.

Les résultats des analyses sont les suivants :

$SnCl_4$, 2 Py : Mes. p. 100 : Sn, 28,8 ; Cl, 34,2 ; Py, 37,2. — Calc. : Sn, 28,4 ; Cl, 33,9 ; Py, 37,7.

$SnCl_4$, Py : Mes. p. 100 : Sn, 34,8 ; Cl, 41,9 ; Py, 23,0. — Calc. : Sn, 35,0 ; Cl, 41,8 ; Py, 23,2.

Conclusions. — En raison de la tendance très marquée que présente le tétrachlorure d'étain à donner des composés d'addition, du type donneur-accepteur, il est impossible d'obtenir les alcoxydes de l'étain par la méthode à la pyridine, le tétrachlorure d'étain ayant davantage tendance à s'unir à la pyridine qu'à réagir avec l'alcool.

C. — Méthode aux alcoolates.

Alcoolate de sodium. — Meerwein a publié, en 1936, une méthode de préparation du tétraéthoxyde d'étain qui consiste à traiter en présence d'un excès d'alcool l'éthylate de sodium par le tétrachlorure d'étain. En 1937, par contre, il publie un mémoire sur la décomposition du même tétraéthoxyde d'étain dans les mêmes conditions. Il aurait préparé $Sn(OEt)_4$ et $Sn(OEt)_6HNa$. Thiessen et Koerner ont obtenu par cette méthode $Sn(OEt)_4$. 2 EtOH et récemment Bradley et Wardlaw ont préparé $Sn_2(OEt)_9Na$. En ce qui nous concerne nous avons fait réagir sur l'alcoolate de sodium des quantités de tétrachlorure d'étain correspondant aux produits de la réaction annoncés par les différents auteurs en faisant, de plus, varier les conditions expérimentales. Nous avons bien obtenu le précipité de chlorure de sodium attendu, mais mélangé presque toujours à de l'oxyde d'étain, ainsi qu'on peut le voir en faisant un spectre de rayons X sur le précipité. Dans tous les cas, on aboutit à des produits dont la teneur en étain s'écarte plus ou moins de celle de l'alcoxyde et qui, de plus, contiennent des quantités notables de chlore et de sodium.

Partie expérimentale. — Les réactifs sont utilisés successivement dans les proportions correspondant aux trois schémas réactionnels ci-dessous :

(I) $SnCl_4 + 4\ EtONa \rightarrow Sn(OEt)_4 + 4\ NaCl$

(II) $2\ SnCl_4 + 9\ EtONa \rightarrow Sn_2(OEt)_9Na + 8\ NaCl$

(III) $SnCl_4 + 5\ EtONa + EtOH \rightarrow Sn(OEt)_6HNa + 4\ NaCl.$

I. — 4,6 g de sodium sont dissous dans 50 cm³ d'alcool, puis quand la réaction est terminée, on évapore l'alcool. On ajoute alors 50 cm³ de benzène puis 13 g de tétrachlorure d'étain dissous dans 50 cm³ de benzène. On laisse réagir deux heures en agitant et on filtre le chlorure de sodium (11 g), puis on évapore la solution obtenue, ce qui donne un solide blanc (14 g).

II. — 4 g de sodium sont dissous dans 50 cm³ d'alcool. On opère comme ci-dessus et on ajoute à l'alcoolate obtenu 10,3 g de tétrachlorure d'étain en solution dans le benzène. Après filtration du précipité (11 g) on obtient par évaporation un solide blanc amorphe (9 g).

III. — 4,6 g de sodium sont dissous dans 50 cm³ d'alcool. On évapore l'excès d'alcool puis on en rajoute la quantité juste nécessaire (1,84 g). On introduit alors 10,4 g de tétrachlorure d'étain en solution dans le benzène. En opérant comme ci-dessus, on obtient 10 g de précipité et la solution laisse par évaporation 10 g de résidu.

IV. — Les mêmes essais sont repris avec chauffage sous reflux pendant deux heures.

Les résultats des analyses sont rassemblés dans le tableau I. La colonne de gauche porte sur les produits obtenus en effectuant la réaction à froid, celle de droite sur les produits obtenus en opérant sous reflux. La première ligne donne la composition du produit obtenu par évaporation de la solution, la deuxième celle du précipité qui se forme.

Tableau I

	A froid			Sous reflux		
	P. 100 Sn	P. 100 Cl	P. 100 Na	P. 100 Sn	P. 100 Cl	P. 100 Na
I	39,65	10,2	1,7	41,2	9,85	2,44
	1,67	53,8	38,0	1,0	59,6	39,0
II	39,0	11,2	1,37	40,2	24,4	13,4
	11,0	45,0	39,5	12,75	41,0	26,0
III	38,1	10,8	12,0	37,9	15,8	14,0
	12,2	49,9	35,0	13,8	39,1	21,0

Rappelons les teneurs en étain des différents produits possibles :

$Sn(OEt)_4$: 39,75 p. 100 ; $Sn_2(OEt)_9Na$: 35,8 p. 100 ;
$Sn(OEt)_6HNa$: 28,8 p. 100.

On constate qu'aucune des réactions n'a conduit au produit attendu. Les produits obtenus contiennent des quantités notables de chlore et de sodium. Donc la méthode à l'alcoolate de sodium nous paraît impropre à la préparation des alcoxydes de l'étain.

2° **Alcoolates de lithium et de potassium.** — Seul l'alcoolate de sodium avait jusqu'alors été utilisé pour cette préparation. Il nous a paru intéressant d'essayer d'autres alcoolates en particulier l'éthylate de potassium et l'éthylate de lithium. Dans les deux cas, pas plus qu'avec l'éthylate de sodium nous n'avons obtenu l'éthoxyde. L'éthylate de lithium présente de plus l'inconvénient que le chlorure est soluble dans l'alcool, même en présence de quantités importantes de benzène. On a dû évaporer le mélange et essayer d'en « sortir » l'alcoxyde en le transformant en alcoxyde amylique tertiaire distillable, opération qui s'est soldée par un échec.

Partie expérimentale. — I. — 9,7 g de potassium sont dissous dans 100 cm^3 d'alcool. On y ajoute 16,2 g de tétrachlorure d'étain. Il se forme un précipité blanc identifié par les rayons X comme étant du chlorure de potassium. On décante le précipité et on évapore la solution. On obtient 15 g d'un solide amorphe jaunâtre (Sn : 41,1 p. 100 ; Cl : 5,6 p. 100).

II. — 7 g de lithium sont dissous dans 250 cm^3 d'alcool, puis on ajoute 65 g de tétrachlorure d'étain, en solution dans 100 cm^3 de benzène. Il ne se forme aucun précipité. On évapore le tout, et on obtient un solide brunâtre où les rayons X permettent de déceler le chlorure de lithium. On ajoute alors 90 g d'alcool amylique tertiaire et on porte le mélange obtenu dans un bain d'huile maintenu à une température telle qu'il se produise une lente distillation. On constate par chromatographie en phase vapeur le départ d'une quantité d'alcool éthylique légèrement inférieure à ce que l'on pouvait attendre. On obtient un mélange brun pâteux d'où on peut, sous 0,3 mm de mercure et à 130° C, distiller quelques gouttes d'un liquide jaune brun, en quantité insuffisante pour faire une identification complète, mais qui contient 26,3 p. 100 d'étain, ce qui est peu différent de la teneur en étain de l'alcoxyde amylique tertiaire : 25,5 p. 100.

3° **Alcoolates d'alcools supérieurs.** — L'action directe du tétrachlorure d'étain sur les alcools tertiaires conduit totalement à la

formation du chlorure d'alcoyle correspondant. Étant donné le grand intérêt présenté par les alcoxydes tertiaires, nous avons essayé de remplacer l'alcool par l'alcoolate de sodium correspondant. L'alcool utilisé était l'alcool amylique tertiaire séché par distillation sur du calcium ([16]). L'alcoolate était préparé suivant la recette proposée par Mackensie ([17]). Nous n'avons pas obtenu l'alcoxyde.

4° **Méthodes utilisant un excès d'alcoolate.** — Bradley et Wardlaw ont décrit la méthode suivante :

$$Sn_2(OEt)_9Na + HCl \rightarrow 2\,Sn(OEt)_4 + ClNa.$$

Le composé $Sn_2(OEt)_9Na$ était obtenu par action d'un excès d'éthylate de sodium sur le tétrachlorure d'étain. Nous avons donc essayé de reprendre l'action des alcoolates sur le tétrachlorure d'étain, en utilisant ceux-ci en large excès et en détruisant l'excès d'alcoolate par addition d'une quantité d'acide chlorhydrique, en solution dans le benzène, correspondant à l'excès d'alcoolate. Il y a d'abord formation du chlorure alcalin, qui précipite dans le cas du sodium et du potassium, qui reste en solution dans le cas du lithium ; puis par addition de l'acide chlorhydrique il se forme à nouveau du chlorure que l'on peut identifier par son spectre de rayons X. Dans le cas du lithium on opère comme ci-dessus 2°, II. Dans aucun cas nous n'avons obtenu d'alcoxyde.

5° **Préparation du dialcoolate de tétraéthoxyde d'étain.** — Si l'action du tétrachlorure d'étain sur les alcoolates ne nous a pas permis de préparer les alcoxydes de l'étain, il est néanmoins possible, par cette méthode, d'obtenir le composé : $Sn(OEt)_4$, 2 EtOH qui est un intermédiaire commode pour préparer ces alcoxydes. Ce produit a été obtenu pour la première fois par Thiessen et Koerner ([10]). On fait réagir l'éthylate de sodium sur un mélange d'alcool et de tétrachlorure d'étain. En respectant des conditions expérimentales très strictes on peut faire cristalliser le composé d'addition $Sn(OEt)_4$, 2 EtOH que nous appellerons diéthylate de tétraéthoxyde d'étain. Il est à rapprocher de $Sn(Pr_iO)_4.Pr_iOH$ que l'on obtient par refroidissement d'une solution de stannate d'isopropyle dans l'alcool isopropylique.

Partie expérimentale. — On prépare une solution de tétrachlorure d'étain dans l'alcool, à l'aide de 50 cm³ de tétrachlorure d'étain

([16]) P. M. Ginnings et R. Baum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1111.
([17]) J. E. Mackensie, *J. Chem. Soc.*, 1933, **121**, 1697.

et de 156 cm^3 d'alcool. On observe des fumées blanches, puis la démixion du mélange réactionnel, avec apparition d'une couche dense, qui disparaît peu à peu, pour faire place à des cristaux incolores, dont l'analyse montre qu'il s'agit du composé d'addition $SnCl_4$, 2 EtOH. On ajoute alors lentement juste assez d'alcool pour redissoudre ces cristaux. Puis on ajoute à la solution obtenue une solution d'alcoolate de sodium préparée à partir de 39,6 g de sodium et 720 cm^3 d'alcool éthylique. Il apparaît immédiatement un précipité dont l'examen aux rayons X montre qu'il s'agit de chlorure de sodium. On fait bouillir le mélange pendant 12 heures, ce qui achève la réaction et agglomère le précipité. On opère dans un ballon à trois cols, portant sur l'un une plaque filtrante. Il suffit d'y adapter un récepteur et de le basculer pour filtrer le mélange sans aucun transvasement. La filtration s'effectue à chaud, en utilisant comme récepteur une fiole à succion munie sur sa tubulure latérale d'une plaque filtrante. Après refroidissement et cristallisation, on adapte comme récepteur une deuxième fiole identique à la première et on filtre. On obtient de beaux cristaux incolores. La liqueur-mère est évaporée à moitié, et en refroidissant on obtient encore une certaine quantité de produit.

Anal. : $SnCl_4.2\,EtOH$: Mes. p. 100 : Sn, 33,7 ; Cl, 40,0 ; OR, 26,2. — Calc. : Sn, 33,8 ; Cl, 40,3 ; OR, 25,5.

$Sn(OEt)_4.2\,EtOH$: Mes. p. 100 : Sn, 30,2 ; OR, 69,2. — Calc. : Sn, 30,4 ; OR, 69,6.

Préparation directe de l'isopropylate de tétraisopropoxyde d'étain. — La méthode est identique à celle utilisée pour préparer le diéthylate de tétraéthoxyde d'étain, pourtant il y a une petite difficulté résultant de la faible solubilité à froid de l'isopropylate de sodium dans l'alcool isopropylique ; ceci oblige à utiliser des quantités d'alcool beaucoup plus importantes (12 moles d'alcool pour un atome-gramme de sodium). La quantité d'alcool en excès est suffisante pour dissoudre tout l'isopropylate, qui d'ailleurs paraît plus soluble que le diéthylate de tétraéthoxyde d'étain. Il est nécessaire de réduire la solution obtenue au quart de son volume, par distillation, avant de refroidir le mélange. On obtient alors des cristaux incolores de $Sn(Pr_iO)_4.Pr_iOH$.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 28,6 ; OR, 71,4. — Calc. : Sn, 28,7 ; OR, 71,1.

D. — Méthodes utilisant $SnCl_3(OEt).EtOH$ comme produit de départ.

1° Par action de l'alcoolate de sodium. — Cette méthode a été proposée par Bradley et Wardlaw et repose sur les réactions suivantes :

(I) $2\,SnCl_3(OEt).EtOH + 7\,EtONa \rightarrow Sn_2(OEt)_9Na + 6\,NaCl + 2\,EtOH$
(II) $Sn_2(OEt)_9Na + HCl \rightarrow 2\,Sn(OEt)_4 + EtOH + NaCl.$

$SnCl_3(OEt).EtOH$ qui est obtenu par action directe du tétrachlorure d'étain sur l'alcool éthylique est un excellent produit de départ car il est facile à préparer et à purifier par recristallisation (voir première partie, A). Nous avons essayé d'utiliser cette suite de réactions mais si, lors de la réaction (I), nous avons bien obtenu un précipité de chlorure de sodium, par évaporation de la solution surnageante nous avons obtenu un solide blanc amorphe, qui ne correspond pas à la formule indiquée :

Anal. : Mes. p. 100 ; Sn, 45 ; Na, 3,46 ; Cl, 2,22. — Calc. : Sn, 35,7 ; Na, 3,45 ; Cl, 0.

Le produit de la réaction est donc bien plus riche en étain que ne l'indique la formule $Sn_2(OEt)_9Na$. Nous avons néanmoins soumis ce produit à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et nous avons obtenu un précipité dont nous avons vérifié par son spectre de rayons X qu'il s'agissait bien de chlorure de sodium. Si on évapore la solution surnageante on obtient un solide blanc qui devrait contenir l'éthoxyde. Nous l'avons traité par de l'alcool amylique tertiaire pour obtenir l'alcoxyde amylique tertiaire. Nous avons effectivement obtenu un produit distillable à 80° C sous 0,02 mm de mercure mais l'analyse lui fait attribuer la formule :

$$SnCl_3(OAm_t),\ Am_tOH.$$

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 29,7 ; Cl, 26,7. — Calc. : Sn, 29,2 ; Cl, 26,0.

Donc un barbotage d'acide chlorhydrique n'aboutit pas seulement à l'élimination de l'atome de sodium, mais aussi au remplacement d'une partie des groupes alcoxy par des atomes de chlore. Cette propriété des groupes alcoxy des alcoxydes de pouvoir être remplacés par des atomes d'halogène sous l'action des hydracides correspondants a d'ailleurs été signalée à propos des alcoxydes du titane et du zirconium ([18]).

2° **Par action des alcoolates de potassium et de lithium.** — Nous avons essayé de mettre en jeu cette réaction à l'aide des alcoolates de potassium et de lithium suivant le même principe, à ceci près que dans le cas de l'éthylate de lithium le chlorure est soluble, on le laisse dans le mélange et on opère comme il a été dit plus haut (C, 2°). Dans le cas du potassium les résultats sont identiques à ce qui a été dit pour le sodium. Dans le cas du lithium, nous avons pu

([18]) R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, 1955, **32**, 759.

obtenir, avec un très mauvais rendement, de l'alcoxyde amylique tertiaire en suivant le mode opératoire suivant :

3,5 g de lithium sont dissous dans 50 cm^3 d'alcool. On y ajoute 45,2 g de $SnCl_3(OEt)$, EtOH en solution dans le benzène et on chauffe sous reflux pendant deux heures. On évapore, reprend par le benzène, et on ajoute la quantité voulue d'acide chlorhydrique en solution dans le benzène pour rendre la solution acide à la phénolphtaléine. Il précipite un peu de chlorure que l'on filtre, puis on évapore et traite le tout par de l'alcool amylique tertiaire en excès. On distille doucement et on peut constater par chromatographie en phase vapeur le départ d'alcool éthylique. Quand il ne part plus d'alcool éthylique on évapore sous 15 mm, puis sous 0,3 mm on constate qu'il distille à 130° environ un liquide jaune-rouge (2,5 cm^3) dont la composition est conforme à la formule $Sn(OAm_t)_4$.

(Mes. p. 100 : Sn, 25,2. — Calc. : Sn, 25,5).

En conclusion, il ne nous a pas été possible de préparer des quantités notables d'alcoxydes de l'étain à partir du composé $SnCl_3(OEt).EtOH$.

E. — Méthode à l'ammoniac.

Cette méthode a été employée pour la première fois, pour préparer les alcoxydes du titane en 1937 ([12]). Elle consiste à fixer l'acide chlorhydrique formé dans la première étape de la réaction en faisant barboter de l'ammoniac dans le milieu réactionnel. Il se forme alors un précipité de chlorure d'ammonium, qui malheureusement a un aspect gélatineux qui le rend souvent infiltrable. Toutefois en utilisant l'appareil décrit ci-dessous on arrive à éviter le colmatage du filtre. On obtient alors une solution légèrement jaune, qui par évaporation donne un solide blanc, amorphe, très soluble dans les solvants habituels. Nous avons ainsi préparé les alcoxydes dérivés des alcools : méthylique, éthylique, *n*-propylique, *n*-butylique et isopropylique.

Pour contrôler la pureté de ces produits il est impossible de faire appel au dosage du carbone et de l'hydrogène, par la méthode de combustion à l'oxyde de cuivre. La combustion est en effet toujours incomplète dans des proportions qui ne sont pas reproductibles ; le même phénomène a été constaté à propos des alcoxydes du titane. Nous avons été obligé de doser les groupes alcoxy par oxydation argento-sulfochromique (voir partie analytique). Les résultats de ces analyses sont rassemblés dans le tableau II.

Aucun de ces produits n'est distillable, même sous une pression de 0,01 mm de mercure et il n'a pas été possible de les recristal-

Tableau II

	P. 100 Sn		P. 100 OR		Rendement
	Mes.	Théor.	Mes.	Théor.	P. 100
$Sn(OMe)_4$	49,5	49,1	50,2	51,0	50
$Sn(OEt)_4$	39,6	39,8	60,0	60,25	70
$Sn(OPr_n)_4$	33,6	33,55	66,0	66,45	75
$Sn(OPr_i)_4$	33,7	33,55	65,8	66,45	60
$Sn(OBu)_4$	29,0	28,9	69,5	71,1	65
$Sn(OPr_i)_4$, Pr_iOH . .	28,5	28,7	71,3	71,3	—

liser sauf dans un cas : si on essaie de recristalliser le tétraisopropoxyde d'étain dans l'alcool isopropylique on obtient par refroidissement par le mélange acétone-carboglace, un solide blanc cristallisé, auquel l'analyse fait attribuer la formule :

$$Sn(Pr_iO)_4,\ Pr_iOH.$$

Si on essaie de distiller ce produit sous 0,01 mm de mercure, il part de l'alcool puis, vers 150° C, il y a distillation avec décomposition. On obtient un liquide jaune-rouge dont l'analyse montre que sa composition est celle du tétraisopropoxyde d'étain. Si on y ajoute de l'alcool isopropylique, il se solidifie et redonne le produit de départ. Nous avons pu faire sur le distillat une mesure de masse moléculaire qui montre qu'on a affaire au monomère, alors que le tétraisopropoxyde obtenu directement était trimère. Cette différence tient sans doute au mode d'obtention : le premier à chaud, par distillation, le deuxième à la température ordinaire, par évaporation d'une solution (voir 2e partie, B : Complexité moléculaire).

Partie expérimentale. — Première méthode. — En raison de l'extrême sensibilité des alcoxydes de l'étain à l'humidité atmosphérique, nous avons étudié un montage (fig. 1) qui permette de réaliser toutes les opérations que nécessite la préparation, sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir l'appareil.

Dans une première opération l'appareil est séché en le faisant traverser par un courant d'air chaud et sec. On introduit alors par l'ampoule à brome (1), l'alcool et le benzène. On ouvre alors le robinet (2) et on distille environ 1/5 du mélange, ce qui a pour effet d'éliminer les dernières traces d'eau. On n'arrête la distillation que lorsque le distillat ne contient plus d'eau, ce que l'on peut vérifier

à l'éthylate d'aluminium, sur une partie prélevée grâce au robinet à trois voies (3). On refroidit alors le ballon B avec un mélange glace-sel et quand le mélange est bien froid, ce que l'on peut constater par le début de congélation du benzène, on introduit lentement par l'ampoule à brome (4) du tétrachlorure d'étain, en continuant à refroidir soigneusement. Quand tout le tétrachlorure a été ajouté, on laisse reposer une heure, puis on ouvre le robinet (5) et on aspire en (6) ; le mélange passe dans la fiole F. On ferme alors (5) et par (7) on fait passer un lent courant d'ammoniac séché sur une colonne de potasse, tout en refroidissant énergiquement la fiole F, jusqu'à ce qu'un peu du mélange prélevé

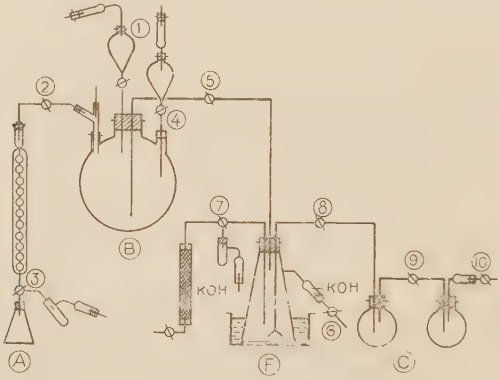


Fig. 1. — Montage utilisé pour la préparation des alcoxydes stanniques par la méthode à l'ammoniac.

par le robinet à trois voies (7) donne une réaction alcaline à la phénolphtaléine. Quand ceci est réalisé, le chlorure d'ammonium ayant précipité, on ouvre (8) et (9) et on aspire en (10). Le liquide qui contient en solution le tétraéthoxyde passe, à travers la plaque filtrante, dans le ballon C. A ce moment, on ferme (8) et on continue à aspirer par (10), ce qui a pour résultat d'évaporer la solution. Il reste l'alcoxyde, solide blanc, soluble dans les solvants organiques, amorphe au microscope et aux rayons X.

Deuxième méthode. — L'appareillage est représenté sans équivoque par la figure 2. Cette méthode est particulièrement avantageuse lorsqu'on ne veut préparer que de petites quantités d'alcoxyde. Ce qui est souvent le cas puisque, de toute façon, il est quasi impossible de conserver ces produits. Dans une première opération, la fiole (F) est munie d'une ampoule à brome, ce qui permet de réaliser la première partie de la réaction. Puis on enlève celle-ci

et on la remplace par le tube plongeur (T) qui permet de faire passer un courant d'ammoniac dans le mélange. Pour effectuer la filtration, il suffit de faire un léger vide en (V) et de basculer l'appareil. Ce procédé nous a donné entière satisfaction.

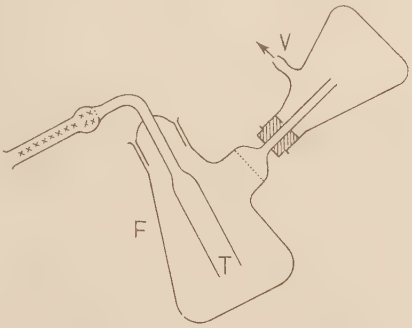


Fig. 2. — Montage simplifié, pour la préparation, en petite quantité, des alcoxydes stanniques.

Rendements. — Cette méthode, à l'ammoniac, a été appliquée avec succès aux alcoxydes dérivés des alcools : méthylique, éthylique, propylique normal, butylique normal et isopropylique, avec des rendements satisfaisants (tableau II).

Cas des alcools supérieurs. — Nous avons essayé d'utiliser cette méthode pour préparer les alcoxydes dérivant des alcools supérieurs : mais ces essais ont échoué. En effet, le précipité qui se forme contient de l'étain, sans doute sous forme d'oxyde stannique ou du complexe $SnCl_4$, 4 NH_3. De plus, lorsqu'on évapore la solution, au lieu d'abandonner un solide, celle-ci devient de plus en plus visqueuse et conduit finalement à un solide vitreux jaune, dont la teneur en étain est nettement supérieure à celle de l'alcoxyde. Cette teneur en étain dépend d'ailleurs des conditions dans lesquelles a été faite l'évaporation. Ce solide contient en outre du chlore et de l'azote en proportions variables. Deux hypothèses étaient possibles :

— L'alcoxyde ne se forme pas.

— L'alcoxyde se forme, mais il n'est stable qu'en présence d'un excès d'alcool et se décompose lors de l'évaporation. Nous avons commencé par refroidir plus énergiquement le mélange en réaction, des échauffements locaux pouvant être responsables de la décomposition. Ceci n'a en rien modifié le résultat précédent. Afin de nous assurer que l'alcoxyde n'était pas le liquide très visqueux que l'on observait au cours de l'évaporation, nous avons suivi la perte de poids, lors de l'évaporation, sous une pression constante de 0,1 mm de mercure. La courbe (fig. 3) est d'allure asymptotique normale, sans palier et ne se stabilise que lorsqu'on a obtenu un solide sec.

Nous avions pensé qu'en abaissant la température d'évaporation, si l'échec de la préparation était dû à une décomposition, nous pourrions éviter celle-ci. Nous avons fait deux séries d'essais, l'une avec l'alcool butylique secondaire, l'autre avec l'alcool isobutylique.

Quatre échantillons de la solution obtenue ont été évaporés simultanément à la même pression (0,1 mm Hg) à 20°, 40°, 60°, 80° C, l'évaporation étant suivie par pesée jusqu'à constance de poids. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

En examinant ces résultats, il semble bien qu'à une température supérieure à 40° C, le produit obtenu soit différent de celui obtenu à basse température. Par contre, si la température dépasse 60° C, le produit obtenu reste le même. Si on prend alors un produit obtenu à 20° C et qu'on le chauffe à 40° C, il y a dans le cas de l'alcool

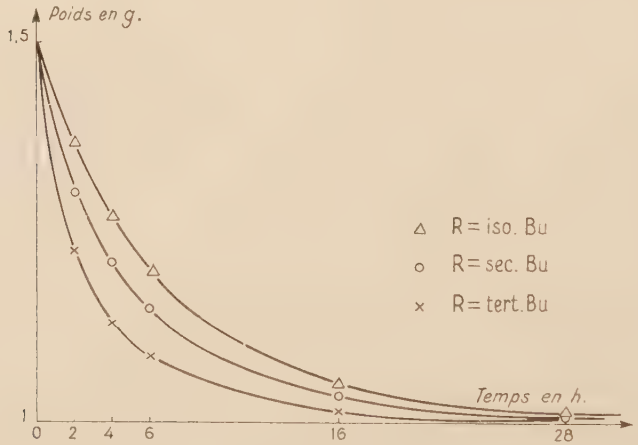


Fig. 3. — Courbes d'évaporation des solutions obtenues en préparant les alcoxydes butyliques par la méthode à l'ammoniac.

isobutylique passage à un produit plus condensé, alors que dans le cas de l'alcool butylique secondaire on ne constate pas d'évolution. Donc il est probable que la décomposition se fait plus facilement en solution que quand le produit est sec. Dans le premier cas la perte de poids est en accord avec l'augmentation des teneurs en chlore, étain et azote. Donc il semble bien qu'une décomposition intervienne mais il n'est pas sûr pour autant que la solution contienne au départ l'alcoxyde. Nous avons fait appel aux rayons X pour essayer de voir s'il y avait une différence dans la nature du précipité formé lors de deux essais de préparation, l'un couronné de succès (alcool butylique normal), l'autre qui s'est soldé par un échec (alcool butylique secondaire) aucune différence n'est apparue dans les clichés, seul le chlorure d'ammonium est visible. Il est donc probable que la réaction conduisant à l'alcoxyde a bien lieu,

mais que celui-ci continue à évoluer vers des produits plus condensés. La méthode à l'ammoniac ne permet donc de préparer que les premiers termes de la série des alcoxydes de l'étain tétravalent.

Tableau III

Température d'évaporation	P. 100 Sn	P. 100 Cl	P. 100 N
1° Alcool isobutylique			
20° C.	31,9	4,6	1,06
40° C.	39,6	5,5	1,17
20° + 40° C.	31,9	4,5	1,1
2° Alcool butylique secondaire			
20° C.	31,7	2,65	3,0
40° C.	35,8	2,80	4,03
60° C.	39,2	3,0	4,28
80° C.	39,2	3,17	4,45
20° + 40° C.	37,7	3,1	4,5

F. — **Méthode à l'ammoniac liquide.**

Au lieu d'opérer en solution dans le benzène et de précipiter le chlorure d'ammonium par barbotage d'ammoniac, on peut opérer de la manière suivante : on mélange le tétrachlorure et l'alcool dans des proportions convenables, puis on introduit ce mélange préalablement refroidi dans de l'ammoniac liquide. Le chlorure d'ammonium est soluble dans l'ammoniac liquide ; c'est l'alcoxyde qui doit précipiter, du moins c'est ce que nous espérions en nous fondant sur des résultats obtenus en Amérique avec le titane ([19]). En fait, le précipité que nous avons obtenu n'est pas un produit pur, il se forme en particulier le composé $SnCl_4$, 4 NH_3, visible aux rayons X. Cette méthode de préparation n'est donc pas applicable aux alcoxydes de l'étain.

G. — **Préparation des alcoxydes par alcoolyse.**

Pour tous les alcoxydes préparés antérieurement il avait été possible de passer de l'un à l'autre, en utilisant la réaction suivante :

$$M(OR)_n + nR'OH \rightarrow M(OR')_n + nROH.$$

([19]) D. F. Herman, Brevets U. S. 2 654 770, 6 octobre 1953 et 2 655 523, 13 octobre 1953.

Cette réaction étant toujours possible et totale à condition d'utiliser un large excès de l'alcool que l'on veut faire entrer dans l'alcoxyde. Il est probable que lorsqu'on dissout un alcoxyde dérivant d'un alcool dans un autre alcool, il se fait un équilibre entre les deux alcoxydes, les deux alcools, et les différents alcoxydes mixtes possibles contenant les deux groupes alcoxy. Si on déplace cet équilibre par élimination de l'alcool libéré, à mesure de sa formation, il y a possibilité de substitution totale. Cette élimination peut se faire :

— Par simple distillation, ce qui exige que l'alcool correspondant à l'alcoxyde initial soit le plus volatil.

— Par entraînement azéotropique : on peut ainsi éliminer les premiers termes de la série normale par ceux plus volatils de la série ramifiée.

— Par un très grand excès de l'alcool à substituer : par exemple on ajoute l'alcool, chauffe une heure, puis on évapore brutalement sous vide : ce qui s'était formé d'alcool le moins volatil est entraîné par l'alcool volatil ; puis on rajoute de l'alcool et on recommence jusqu'à ce que la réaction soit totale. La réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse.

Les produits de départ pour l'application de cette méthode étaient : l'éthoxyde, le diéthylate de tétraéthoxyde et l'isopropylate de tétraisopropoxyde. Ces derniers présentant l'avantage de pouvoir être facilement purifiés par recristallisation dans l'alcool correspondant. Le plus facile à préparer étant le diéthylate de tétraéthoxyde, c'est ce dernier que nous avons utilisé le plus souvent, bien qu'il présente l'inconvénient d'être très stable et de ne s'alcoolyser facilement que par les alcools à point d'ébullition élevé. Par exemple, avec l'alcool isoamylique à 120° C, la réaction est terminée en 6 heures tandis qu'avec l'alcool amylique tertiaire, on ne peut pas chauffer à plus de 80° C et la réaction n'est pas terminée au bout de 36 heures. Même en élevant la température de la réaction en utilisant un reflux important, jusque vers 140° C, la réaction n'est jamais complète et ne se termine que lorsqu'on distille l'alcoxyde formé. Nous avons surtout utilisé la réaction d'alcoolyse dans le sens de l'augmentation de la longueur du radical alcoyle, mais elle peut se faire dans l'autre sens avec une technique appropriée (voir partie expérimentale). Nous avons préparé ainsi à partir du tétraéthoxyde d'étain le tétraamyloxyde tertiaire, à partir du diéthylate de tétraéthoxyde les alcoxydes : amylique, isoamylique, amylique secondaire, hexylique, hexylique secondaire, cyclohexylique, phénylique, heptylique, heptylique secondaire et octylique, et, à partir de l'isopropylate de tétraisopropoxyde, l'alcoxyde dérivant du triéthylcarbinol. Nous donnerons dans la partie expérimen-

tale le mode opératoire utilisé pour trois alcoxydes, préparés chacun par une des trois méthodes précédentes.

Partie expérimentale. — I. - Alcoxyde amylique tertiaire : on dissout 30 g de stannate d'éthyle dans 100 cm³ de benzène, puis on ajoute 35,3 g d'alcool amylique tertiaire. On place le mélange dans un bain d'huile dont la température est contrôlée automatiquement. On élève progressivement la température et on la fixe quand les premières gouttes d'alcool éthylique commencent à distiller. On chauffe ainsi pendant 24 heures, en contrôlant la composition du distillat par chromatographie en phase vapeur. Au bout de 24 heures, il ne part plus d'alcool éthylique. On évapore sous vide ce qu'il en reste, puis on essaie de distiller. Il distille aux environs de 130° C, sous 0,3 mm de Hg, à peu près 2 g d'un liquide jaune-rouge. Il reste dans le ballon à distiller un important résidu jaune brun (16 g) dont la teneur en étain est 65 p. 100, le rendement est très faible.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 25,2 ; M, 478 ± 12. — Calc. : Sn, 25,5 ; M, 467.

II. — On dissout 16 g du composé $Sn(OPr_i)_4.Pr_iOH$ dans 150 cm³ de benzène et 18 g de triéthyl-carbinol. On place le tout dans un bain d'huile et on opère comme ci-dessus. On obtient au bout de 24 heures un liquide très visqueux jaune-rouge, dont la teneur en étain et la masse moléculaire sont en accord avec la formule $Sn(OEt_3C)_4$.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 20,0 ; M, 586 ± 14. — Calc. : Sn, 20,5 ; M, 579.

On essaie de distiller cet alcoxyde sous 0,3 mm Hg à 135° C environ, il passe un liquide jaune mais qui ne contient pas d'étain. Par contre, on constate que les pièges contiennent une quantité notable de produits liquides. L'alcoxyde qui s'était formé s'est donc décomposé.

Remarque. — La distillation de l'alcoxyde amylique tertiaire s'accompagne également de décomposition, car on recueille dans les pièges : de l'alcool amylique tertiaire, de la méthyl-éthylcétone, de l'acétone, du méthyl-2-butène et des traces d'eau ; l'alcool représentant 90 p. 100 du mélange. L'identification de ces produits est faite par chromatographie en phase vapeur.

Dans le cas de l'alcoxyde dérivé du triéthyl-carbinol on trouve dans les pièges : du triéthyl-carbinol, de la diéthyl-cétone, du 3-éthyl-2-pentène, et un peu d'eau. L'alcool représente à peu près 60 p. 100 du mélange.

III. — On introduit 15 g de diéthylate de tétraéthoxyde d'étain dans un ballon Claisen. On y ajoute 50 cm³ d'alcool isoamylique. On

porte le tout à 120°, quand il ne part plus d'alcool (au bout de 6 heures environ) on laisse refroidir ; on observe la cristallisation d'un solide qui répond à la formule :

$$Sn(OAm_i)_4.Am_iOH.$$

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 21,0 ; OR, 76,6. — Calc. : Sn, 21,5 ; OR, 78,4.

On essaie alors de distiller le mélange sous 2,5 mm Hg, on constate au début le départ de l'alcool en excès puis il reste le solide qui vers 100° devient pâteux et se transforme en un liquide brun tandis qu'il distille encore de l'alcool. En continuant à chauffer on observe vers 204° sous 2,5 mm Hg la distillation d'un liquide visqueux jaune qui est le stannate d'isoamyle.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 25,0 ; OR, 76,0. — Calc. : Sn, 25,5 ; OR, 74,5.

A 15 g de diéthylate de stannate d'éthyle on ajoute 75 cm^3 d'alcool amylique tertiaire ; on chauffe sous un reflux important, la température du mélange monte jusqu'à 150° ; on recueille des fractions du distillat et on les analyse par chromatographie en phase vapeur. On arrête la réaction quand il ne part plus d'alcool éthylique. On procède alors à la distillation de l'alcool amylique tertiaire en excès puis au dégazage. La teneur en étain du produit obtenu (26 p. 100) est un peu forte. En raison de la température élevée à laquelle la réaction a été conduite il y a sans doute eu une légère décomposition. On distille alors l'alcoxyde et on obtient un produit rouge brun très visqueux.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 25,0 ; M, 476 ± 11. — Calc. : Sn, 25,5 ; M, 467.

La distillation s'accompagne de décomposition et il reste un important résidu brunâtre dont la teneur en étain est de 60 p. 100.

La méthode par alcoolyse nous a donc permis de préparer toute une série d'alcoxydes ([20]) à partir d'un petit nombre de produits de départ facilement accessibles.

Conclusion. — Nous avons préparé par la méthode à l'ammoniac les alcoxydes de l'étain tétravalent dérivés des alcools : méthylique, éthylique, propylique, isopropylique et butylique normal. Dans la série normale, nous avons préparé, par alcoolyse, tous les alcoxydes jusqu'au terme octylique. Parmi ceux-ci les alcoxydes amylique, hexylique, heptylique et octylique sont distillables. En ce qui concerne les alcools à chaîne ramifiée, nous avons obtenu par alcoolyse les alcoxydes dérivés des alcools suivants : isopropylique, isoamylique, amylique secondaire 2, amylique secondaire 3, amylique ter-

([20]) J.-C. Maire, *C. R.*, 1960, **251**, 1292.

tiaire : hexylique secondaire 2, heptylique secondaire 3, ainsi que du triéthylcarbinol. A l'exception de ce dernier, ils sont tous distillables et monomères. Nous avons pu obtenir en outre les alcoxydes dérivés du phénol et du cyclohexanol ; ils ne sont pas distillables. A l'époque où nous avons annoncé la préparation des premiers de ces alcoxydes ([21]), seul l'alcoxyde éthylique était connu. Les alcoxydes amylique normal, hexylique normal, heptylique normal, octylique normal, isoamylique, amyliques secondaires, hexylique secondaire 2, heptylique secondaire 3, cyclohexylique et phénylique, n'ont fait à ce jour l'objet d'aucun autre travail.

DEUXIÈME PARTIE

PROPRIÉTÉS DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN IV

A. — Généralités.

La plupart des auteurs qui ont travaillé sur les alcoxydes se sont contentés de les préparer. C'est dans quelques cas seulement (antimoine et arsenic trivalents), que l'étude des propriétés a été abordée. Les propriétés générales des alcoxydes sont les suivantes :

1° **Propriétés physiques.** — On a surtout étudié la température d'ébullition et la masse moléculaire. En général, ce sont des composés associés, la molécule n'est pas simple et nous verrons ce qui en résulte pour le comportement ébullioscopique et la température d'ébullition de ces composés à propos des masses moléculaires mesurées. En dehors de ces propriétés, on peut signaler que Bradley et Wardlaw ([22]) ont étudié le parachor des alcoxydes du germanium et du titane. Différents auteurs ont étudié la densité, l'indice de réfraction et la constante diélectrique des alcoxydes du silicium. Deluzarche a étudié la réfractivité moléculaire des alcoxydes du titane ([23]).

2° **Propriétés chimiques.** — En ce qui concerne les propriétés chimiques, on peut dire que ces composés possèdent des propriétés

([21]) A. Maillard, A. Deluzarche et J.-C. Marie, *Bull. Soc. Chem.*, 1957, 989.
([22]) D. C. Bradley, C. A. Prevedova, M. D. Swanwick et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1958, 1010.
([23]) A. Deluzarche, *C. R.*, 1954, **239**, 1489.

d'éthers-sels d'un acide minéral faible et d'un alcool. Les groupes alcoxy peuvent être remplacés par un grand nombre de radicaux monovalents :

— On peut remplacer successivement chacun des groupes alcoxy par un atome d'halogène, par action des hydracides, des halogénures d'acides, de l'halogénure métallique correspondant ou des halogénures d'alcoyles.

— L'action des organo-magnésiens mixtes permet de remplacer par un groupe alcoyle, un ou plusieurs groupes alcoxy.

— On peut effectuer le remplacement du groupe alcoxy par un autre groupe alcoxy, par simple échange d'alcool ou par action d'un ester.

Enfin ces produits peuvent subir les réactions destructives d'hydrolyse et de thermolyse.

Nous avons seulement étudié : l'hydrolyse, la thermolyse, l'alcoolyse, l'action des organo-magnésiens mixtes et, dans le cas particulier du tétraéthoxyde, l'action du chlorure d'acétyle et du chlorure de benzoyle.

B. — **Propriétés physiques.**

1° **Association.** — Nous commencerons par voir d'une façon générale de quoi dépend le degré d'association et comment il influe sur les propriétés physiques.

On obtient des renseignements sur le degré d'association en mesurant la masse moléculaire par ébullioscopie. Le résultat d'une telle mesure dépend de plusieurs facteurs dont certains sont liés à la méthode de mesure. Il dépend en premier lieu du degré d'association réel et en deuxième lieu des conditions expérimentales. Le degré d'association réel dépend :

— de la longueur du radical alcoyle,

— de la ramification du radical,

— du rayon de covalence du métal.

C'est un résultat valable pour tous les alcoxydes, que le degré d'association diminue, si le radical s'allonge et surtout s'il se ramifie ; mais l'influence de la ramification du radical peut avoir deux causes :

— L'effet inductif (+ I) du radical alcoyle, qui décroît des radicaux tertiaires aux radicaux primaires et stabilise les structures du type : R — O = M.

— L'encombrement stérique : l'atome métallique se trouve plus ou moins masqué par son entourage organique.

L'effet stérique est le plus important. En effet, dans le cas des alcoxydes du tantale on trouve la même complexité moléculaire pour

l'alcoxyde néo-pentylique que pour l'alcoxyde amylique secondaire ([8]).

Si on mesure le degré d'association par ébullioscopie, on trouve une valeur qui est certainement plus faible que la valeur correspondant au produit pur ; en effet, on chauffe donc on rompt partiellement l'association en augmentant l'agitation thermique. De plus le liquide ébullioscopique a une certaine constante diélectrique qui diminue l'influence réciproque des charges résiduelles des différentes molécules. Enfin, il peut y avoir association avec le solvant si celui-ci possède des propriétés de donneur ou d'accepteur. C'est le cas, en particulier, avec les alcools. On vérifie en effet que les masses moléculaires mesurées dans le toluène sont inférieures à celles mesurées dans le benzène. Le benzène et le toluène ont des constantes diélectriques sensiblement égales, et des pouvoirs donneur-accepteur équivalents. Il est plus difficile de dissocier les deux autres facteurs. Pourtant si la constante diélectrique croît, on devrait avoir abaissement du degré d'association, l'influence réciproque des charges étant plus faible ; or, pour le tantalate de méthyle on trouve ([8]), suivant les solvants, les valeurs suivantes :

Acétonitrile : D = 38,8 ; C. M. : 1,50 Pyridine : D = 12,5 ; C. M. : 1,10.

Donc l'effet de la constante diélectrique est suffisamment peu important pour que, sous l'effet de l'augmentation du pouvoir donneur, les valeurs soient inversées par rapport à ce que l'on pouvait attendre de la différence dans les constantes diélectriques. L'effet du pouvoir du solvant de remplir le rôle de donneur peut même être plus important que celui de l'élévation de la température d'ébullition. Par exemple : les complexités moléculaires des alcoxydes du tantale ([8]) mesurées dans le benzène sont supérieures à celles mesurées dans l'éther isopropylique, malgré 22° C de différence dans les températures d'ébullition. Voyons ce que nous obtenons dans le cas des alcoxydes de l'étain :

2° **Complexité moléculaire des alcoxydes de l'étain.** — Nous désignons par complexité moléculaire, le rapport de la masse moléculaire mesurée à la masse moléculaire calculée. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV ci-après. On constate que le degré d'association diminue, ainsi que cela se produit pour les autres alcoxydes, avec la longueur du radical alcoyle et que de plus la ramification diminue la complexité moléculaire dans une proportion importante, puisque, lorsqu'on passe du tétrapropoxyde au tétraisopropoxyde la complexité passe de 3,85 à 3,1. La complexité moléculaire mesurée dépend d'autre part du solvant ébullioscopique utilisé ; en effet, si on mesure la complexité moléculaire de

TABLEAU IV

Propriétés physiques des alcoxydes de l'étain IV.

Formule	Propriétés physiques	Complexité moléculaire
$Sn(OMe)_4$	Solide, infusible, indistillable	4,1
$Sn(OEt)_4$	Solide, infusible, indistillable	4,0
$Sn(OPr_n)_4$	Solide, infusible, indistillable	3,85
$Sn(OPr_{iso})_4$	Solide, infusible, indistillable	3,10
$Sn(OPr_{iso})_4$*	Distille avec décomposition	1,1
$Sn(OBu_n)_4$	Solide, infusible, indistillable	3,70
$Sn(OAm_n)_4$	Liquide jaune Éb. : 230° C/0,7 mm déc.	1,5
$Sn(OAm_{iso})_4$	Liquide jaune Éb. : 204° C/2,0 mm	1,05
$Sn(O.CHMePr_n)_4$	Liquide jaune Éb. : 205° C/1,5 mm	1,15
$Sn(O.CHEt_2)_4$	Liquide jaune Éb. : 203° C/1,5 mm	1,15
$Sn(OAm_t)_4$	Liquide jaune-rouge Éb. : 170° C/0,5 mm	1,0
$Sn(OHexyl_n)_4$	Liquide jaune Éb. : 127° C/10^{-3} mm 230° C/0,1 mm déc.	1,2
$Sn(O.CHMeBu_n)_4$	Solide jaune pâle Éb. : 120° C/10^{-3} mm	1,0
$Sn(OCyclohexyl)_4$	Liquide indistillable sous 0,05 mm	1,4
$Sn(OPhényl)_4$	Solide, fusion pâteuse vers 50° C, indistillable	1,4
$Sn(OHept_n)_4$	Liquide jaune Éb. : 130° C/0,4.10^{-3} mm	1,0
$Sn(O.CHEtBu_n)_4$	Liquide jaune-rouge Éb. : 135° C/10^{-3} mm 228° C/0,1 mm déc.	1,0
$Sn(OCEt_3)$	Liquide jaune-rouge indistillable sous 0,01 mm	1,0
$Sn(OOct_n)_4$	Liquide jaune-rouge Éb. : 150° C/0,3.10^{-3} mm	1,0

l'éthoxyde en utilisant comme solvant l'alcool éthylique on trouve 3,0 alors que dans le benzène on trouve 4,0.

Revenons ici sur la question du tétraisopropoxyde. Préparé par la méthode à l'ammoniac, il est solide et sa complexité moléculaire mesurée dans le benzène est 3,1 ; préparé à partir de l'isopropylate de tétraisopropoxyde d'étain par chauffage et distillation, il est liquide et sa complexité moléculaire est peu différente de l'unité ; préparé par alcoolyse, il est liquide, monomère et apparemment identique au précédent. Il est probable que cet alcoxyde peut exister sous deux formes : une forme associée qui est solide et une forme monomère qui est liquide et plus ou moins distillable. Un phénomène de ce genre a déjà été signalé pour l'éthylate d'aluminium ([24]) ; mais nous n'avons pas observé de passage direct de l'une à l'autre forme.

([24]) W. C. CHILD et H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **121**, 1697.

3° **Température d'ébullition.** — Les alcoxydes préparés ces dernières années sont presque tous distillables sous des pressions basses mais relativement aisées à obtenir (entre 0,01 et 1 mm Hg). Pendant longtemps nous avons cru que ce n'était pas le cas des alcoxydes de l'étain. Les premiers que nous ayons obtenus étaient infusibles et indistillables. La mesure de leur masse moléculaire montrait en outre qu'ils étaient polymères (tableau IV). Quand avec la préparation du diéthylate de tétraéthoxyde d'étain nous avons disposé d'un produit de départ pour la préparation par alcoolyse des termes supérieurs, nous avons constaté que ceux-ci étaient distillables. Quand on passe d'un alcoxyde correspondant à un radical alcoyle normal donné à l'alcoxyde dont le radical alcoyle a un atome de carbone de plus, l'évolution de la température d'ébullition est le résultat de l'influence de deux facteurs qui agissent en sens contraires : le premier est l'augmentation de la masse moléculaire apparente qui tendrait à augmenter la température d'ébullition ; le deuxième est la diminution de la complexité moléculaire qui tend à faire diminuer la température d'ébullition. Dans une série d'alcoxydes où tous sont distillables c'est le premier facteur qui l'emporte, mais il apparaît qu'il est nécessaire, pour qu'un alcoxyde de l'étain soit distillable, que le radical alcoyle ait au moins cinq atomes de carbone de façon que le degré d'association soit suffisamment faible. De plus l'influence de la ramification du radical alcoyle peut intervertir l'ordre des températures d'ébullition ; c'est ainsi que l'alcoxyde heptylique secondaire distille à 228° C sous 0,1 mm Hg alors que l'alcoxyde hexylique normal distille sous la même pression à 230° C, ce qui est en accord avec la différence entre leurs degrés d'association : 1,0 pour le premier et 1,2 pour le second, et en fait les masses moléculaires mesurées se classent dans l'ordre des températures d'ébullition : 579 et 627.

Ces résultats sont en accord complet avec ce qui avait été constaté à propos des autres alcoxydes et avec les résultats de Bradley et Wardlaw ([25]) relatifs aux alcoxydes de l'étain.

C. — **Propriétés chimiques.**

1° **Hydrolyse.** — Les seules recherches effectuées sur l'hydrolyse des alcoxydes l'ont été par Bradley et Wardlaw ([5]) à propos des alcoxydes du titane. Ils signalent que le degré d'hydrolyse dépend de la proportion d'eau présente au départ, et que le produit de la

([25]) D. C. Bradley, E. V. Caldwell et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4775.

réaction ne contient pas de groupes hydroxyles. La réaction doit donc se faire suivant un processus du type :

$$-M-OR + OH_2 + RO-M- \rightarrow -M-O-M- + 2\,ROH$$

Étant donné que la masse moléculaire du produit figurant au second membre est supérieure à celle du composé figurant au premier, on peut suivre la réaction par ébullioscopie. L'expérience montre que l'hydrolyse conduit à des produits variés, plus ou moins condensés, du genre $Ti_9O_8(OEt)_{20}$ ou $Ti_{12}O_{12}(OEt)_{24}$ dans lesquels la coordinence du titane est 6. En ce qui nous concerne, nous n'avons étudié que l'hydrolyse par l'humidité de l'atmosphère et l'hydrolyse en solution par des traces d'eau.

a) **Hydrolyse en solution.** — Si on abandonne à l'air une solution dans le benzène d'un alcoxyde de l'étain, le mélange se gélifie rapidement. Il suffit donc de traces d'eau pour hydrolyser des quantités notables d'alcoxyde. Il y a vraisemblablement polymérisation avec formation de liaisons Sn — O — Sn.

Partie expérimentale. — On dissout l'alcoxyde dans du benzène, de façon à avoir une solution contenant 1/40 de mole dans 100 cm³ de benzène. On y ajoute alors du benzène contenant 0,5 cm³ d'eau par litre, en volume égal à celui de la solution initiale. Au bout d'un temps plus ou moins long la solution se gélifie. Par filtration, lavage et séchage, on obtient un solide blanc, insoluble dans les solvants organiques et dans les réactifs minéraux, infusible. Sur ces composés nous avons effectué des dosages d'étain ; les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

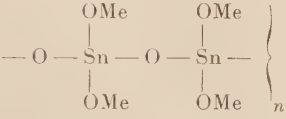
Tableau V

Radical de l'alcoxyde	P. 100 Sn mes.	Radical de l'alcoxyde	P. 100 Sn mes.
Me	59,85	Am_n	51,9
Et	56,3	Am_i	51,6
Pr_n	51,0	$CHMePr_n$	51,4
Pr_i	51,2	$CHEt_2$	51,8
Bu_n	56,8	Am_t	52,0

Les formules brutes qui rendent compte de ces teneurs en étain dépendent de l'alcoxyde que l'on considère. Une estimation sommaire du temps mis par la solution pour se gélifier, qui varie de

5 minutes pour le tétraamyloxyde tertiaire à 1 heure pour le tétraéthoxyde, permet de se rendre compte que pour les alcoxydes normaux la vitesse d'hydrolyse augmente quand le radical s'allonge, et que, pour des alcoxydes comportant des radicaux ayant le même nombre d'atomes de carbone, la vitesse d'hydrolyse augmente avec la ramification du radical (cette étude n'a pas été faite pour les alcoxydes obtenus par distillation moléculaire).

Tétraméthoxyde d'étain : la formule la plus simple qui corresponde à la composition trouvée est : $SnO(OMe)_2$ sans doute sous forme polymère :

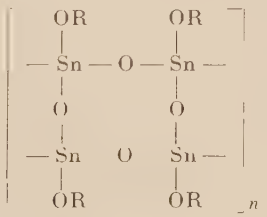


Sn p. 100 : calc. : 60,3.

Alcoxydes éthylique et propyliques : la formule qui rend compte des pourcentages en étain trouvés est : $Sn_3O_{7/2}(OR)_5$. Ce qui revient à éliminer entre deux chaînes du type précédent un groupe alcoyle sur trois.

Calc. p. 100 Sn : $Sn_3O_{7/2}(OEt)_5$: 55,8 ; $Sn_3O_{7/2}(OPr)_5$: 50,4.

Alcoxydes butylique et amyliques : aucune des formules admises précédemment ne rend compte de la teneur en étain mesurée. Il faut faire appel à une forme plus condensée : $SnO_3/_2OR$, ce qui revient à éliminer un groupe alcoyle sur deux entre deux chaînes $-Sn(OR)_2-O-Sn(OR)_2-O-$ pour donner :



Calc. p. 100 Sn : $SnO_{3/2}(OBu)$: 55,2 ; $SnO_{3/2}(OAm)$: 51,7.

b) **Etude ébullioscopique.** — *A priori*, cette étude est plus délicate que dans le cas du titane, car le degré d'association est plus élevé. De plus, les alcoxydes de l'étain s'hydrolysent beaucoup plus vite. Deux séries d'essais ont été effectuées : dans la première, on ajoute simplement une goutte d'eau à la solution dont on mesure l'élévation ébullioscopique. Immédiatement il apparaît un précipité gélatineux et l'élévation ébullioscopique devient nulle, ce qui montre que le produit d'hydrolyse est très condensé. Le précipité est fil-

trable et les teneurs en étain concordent avec les résultats rassemblés dans le tableau V à propos des essais exposés dans 1°, *a)*.

Dans une deuxième série d'essais, on ajoute à la solution dont on mesure l'élévation ébullioscopique et dont le volume est toujours à peu près 30 cm³, 5 cm³ de benzène contenant 0,05 g d'eau par litre, alors que la solution d'alcoxyde est à peu près à 10 p. 100 en poids. On constate qu'au début l'élévation ébullioscopique, compte tenu de la variation du volume de la solution, ne varie pas en dehors des limites de stabilité de la température, puis au bout de 2 à 3 minutes le précipité gélatineux déjà observé ci-dessus apparaît et l'élévation ébullioscopique devient nulle. Les précipités obtenus ont les mêmes

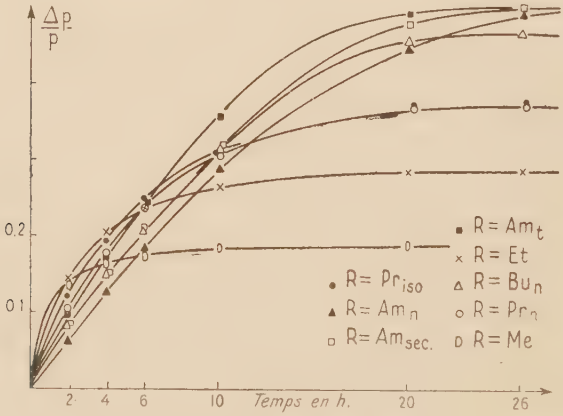


Fig. 4. — Hydrolyse des alcoxydes stanniques par l'air humide.

teneurs en étain que ceux obtenus dans la première série d'essais. Ces produits d'hydrolyse sont insolubles et la considération de leur seule teneur en étain est insuffisante pour en déterminer la nature exacte. Comme le dosage carbone-hydrogène est impossible, et que le dosage des groupes alcoxy exige un minimum de solubilité, nous devons nous en tenir aux hypothèses déjà exprimées (1°, *a*)). En conclusion, l'hydrolyse des alcoxydes de l'étain conduit à des produits condensés et le nombre des radicaux alcoxy éliminés par molécule d'alcoxyde augmente avec la longueur du radical alcoyle, ainsi qu'il ressort de l'examen de la teneur en étain des produits de l'hydrolyse.

c) **Hydrolyse par l'air humide.** L'étude a été conduite de la manière suivante : on abandonne à l'air humide une quantité exactement pesée de l'alcoxyde à étudier et on suit la perte de poids en fonc-

tion du temps. En effet, un groupe alcoxy est remplacé par un groupe hydroxy, ou deux groupes alcoxy par un atome d'oxygène. On constate (fig. 4) que très rapidement le poids diminue, ceci d'autant plus vite que le radical alcoyle est plus court (la courbe représente la perte relative de poids). Au bout d'un certain temps, d'autant plus long que le radical alcoyle est plus long, le poids devient constant. On peut alors, soit par analyse, soit par la perte totale de poids, déterminer une formule brute du produit obtenu. Cette formule diffère de celles des composés obtenus en solution et dépend du radical alcoyle de l'acoxyde. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI. Dans chaque cas on a déduit du pourcentage d'étain une formule brute en admettant que la partie organique du produit était constituée uniquement de groupes alcoxy résiduels. D'après cette formule dont on a indiqué le pourcentage d'étain théorique correspondant, on peut calculer une perte de poids théorique également indiquée dans le tableau VI. On constate qu'il y a une excellente concordance entre les différents résultats, ce qui est un argument en faveur des formules brutes proposées, qui n'en ont pas moins qu'une valeur d'hypothèses.

Tableau VI

Radical alcoyle	P. 100 Sn mes.	dp/p mes.	Formule brute	P. 100 Sn calc.	dp/p calc.
Me	59,75	0,181	$SnO(OMe)_2$	60,3	0,188
Et.	56,2	0,285	$Sn_3O_{7/2}(OEt)_5$	55,8	0,287
Pr_n	54,0	0,375	$Sn_3O_4(OPr_n)_4$	54,3	0,383
Pr_i	53,8	0,370	$Sn_3O_4(OPr_i)_4$	54,3	0,383
Bu_n	54,6	0,474	$SnO_{3/2}(OBu_n)$	55,2	0,474
Am_n	51,6	0,503	$SnO_{3/2}(OAm)$	51,7	0,507
Am_i	51,4	0,501	»	»	»
$CHMePr_n$ . . .	51,5	0,502	»	»	»
$CHEt_2$	51,4	0,500	»	»	»
Am_t	51,5	0,504	»	»	»

Les formules brutes proposées sont identiques à celles obtenues par hydrolyse en solution, dans le cas des alcoxydes : méthylique, éthylique, butylique et amylique, mais différentes dans le cas des alcoxydes propyliques, la proportion des groupes alcoxy éliminés étant plus importante. On a en effet trouvé $Sn_3O_4(OPr)_4$ au lieu de $Sn_3O_{7/2}(OPr)_5$.

Les vitesses d'hydrolyse en solution et dans l'air humide semblent

se classer dans des ordres différents, mais remarquons que les vitesses d'hydrolyse à l'air augmentent dans l'ordre des températures d'ébullition décroissantes des alcools. Il est donc probable que c'est la vitesse d'évaporation des alcools qui règle celle de la perte de poids. La contradiction entre ces deux résultats n'est donc qu'apparente.

2° **Réaction d'alcoolyse.** — 1) Passage d'un alcoxyde à un alcoxyde plus élevé. — Nous avons déjà parlé de cette réaction dans la partie préparative de notre travail, il nous a paru intéressant d'en approfondir l'étude. Le principe en est le suivant il s'agit de faire agir sur un alcoxyde donné, dérivant d'un alcool volatil, un alcool de point d'ébullition plus élevé, de telle façon que le premier soit chassé de l'alcoxyde et que l'autre prenne sa place. La chose est possible avec tous les alcoxydes connus ; mais le problème est de savoir si la réaction se fait directement suivant l'équation (I) ou si on passe par des intermédiaires stables suivant l'équation (II).

(I) $M(OR)_n + nR'OH \rightarrow M(OR')_n + nROH$
(II) $M(OR)_n + nR'OH \rightarrow M(OR')_x(OR)_{n-x} + (n-x)R'OH + xROH.$

On peut également se demander quelle est l'influence de la nature des deux alcools et de la température à laquelle on effectue la réaction sur :

— Le mécanisme de la réaction ; c'est-à-dire le coefficient x de l'équation (II).

— La limite de la réaction dans le cas où l'équation (I) correspondant à $x = n$ n'est pas atteinte.

— La vitesse de la réaction.

Les produits de départ sont : le diéthylate de tétra-éthoxyde stannique et l'isopropylate de tétraisopropoxyde stannique. Pour suivre la réaction nous avons choisi de déterminer la quantité d'alcool libéré ; pour cela deux solutions sont possibles :

— Utiliser un alcool à substituer dont la température d'ébullition soit suffisamment élevée pour que l'alcool libéré se sépare par simple distillation. Il suffit alors de mesurer son volume.

— Si les températures d'ébullition des deux alcools sont trop voisines on recueille des fractions du distillat et on les analyse par chromatographie en phase vapeur. Dans les deux cas nous avons tracé la courbe du degré d'avancement de la réaction (I) en fonction du temps pour une température donnée ; on a porté en ordonnée le rapport du volume d'alcool recueilli au bout de t heures au volume théorique correspondant à la réaction totale.

Les courbes sont représentées sur les figures 5 *a* et 5 *b*. De leur examen on peut tirer les conclusions suivantes :

— Si la température est assez élevée les courbes ne comportent

pas de palier, ce qui prouve qu'il ne se forme pas de composés intermédiaires qui soient stables dans un certain domaine de température.

Si la température à laquelle on opère est trop basse on observe des paliers, mais ils correspondent simplement à une réaction incomplète. Le degré d'avancement de la réaction qui leur est associé est quelconque et la position de ces paliers dépend simplement de la température.

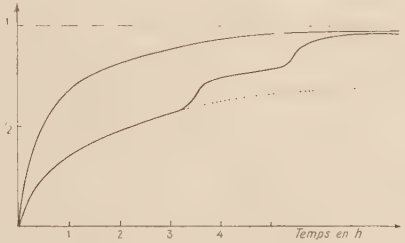


Fig. 5 *a*. — *n*-hexanol + tétraéthoxyde d'étain, température : 120°, 130° et 140° C.

— La réaction est assez rapide au début, mais elle se ralentit nettement quand le degré d'avancement augmente.

— Malgré l'extrême lenteur de la réaction quand elle tend à être terminée, à des températures supérieures à 130° C, elle est totale au bout de 20 à 25 heures.

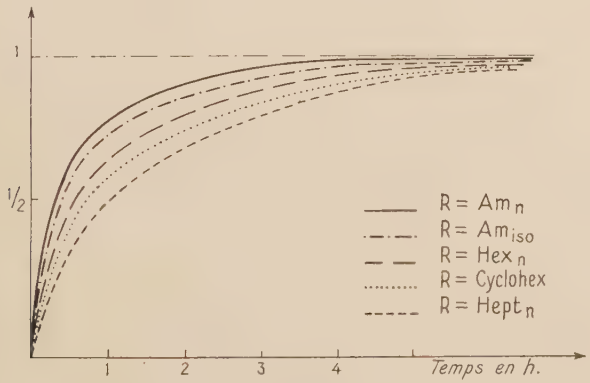


Fig. 5 *b*. — Alcoolyse à 140° C du tétraéthoxyde d'étain par différents alcools.

— A 130° C, la vitesse de réaction augmente dans l'ordre : phénol, *n*-octanol, *n*-heptanol, cyclohexanol, *n*-hexanol, alcool isoamylique, alcool amylique normal.

— En dessous de 130° C, la réaction est très lente et nous avons dû, pour effectuer les réactions d'alcoolyse utilisées pour la préparation des alcoxydes dérivant d'alcools dont la température d'ébullition

est inférieure à 130° C, travailler avec un reflux important pour pouvoir effectuer la réaction à 130° C.

— L'isopropylate de tétraisopropoxyde s'alcoolyse plus facilement que le diéthylate de tétraéthoxyde en particulier dans le cas de l'alcoolyse par les alcools tertiaires.

— L'existence d'une ou deux molécules d'alcool, simplement associées par liaison donneur-accepteur, n'apparaît pas sur les courbes. Tout se passe comme si on avait cinq ou six groupes alcoxy identiques.

Partie expérimentale. — L'appareil utilisé est représenté par la figure 6. Il comporte un ballon Claisen dont la tubulure latérale débouche dans un réfrigérant qui conduit lui-même à un récepteur gradué réfrigéré. Le ballon est placé dans un bain d'huile maintenu automatiquement à une température constante. On introduit dans le ballon une quantité d'alcoxyde telle que le volume d'alcool libéré soit de 20 à 30 cm^3. On y ajoute une quantité d'alcool à substituer telle que l'excès soit de 10 p. 100 pour les alcools à température d'ébullition élevée et de 100 p. 100 pour les autres. L'alcool est chauffé avant addition à la même température que l'alcoxyde. On détermine alors le volume d'alcool recueilli toutes les dix minutes au début, puis toutes les demi-heures, et on termine par un dernier intervalle de 10 heures environ.

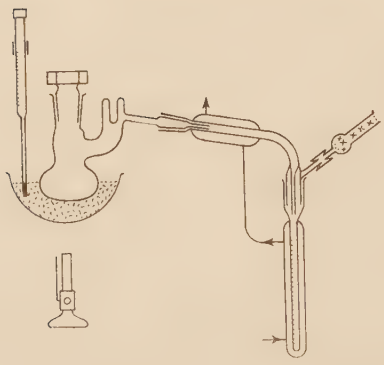


Fig. 6. — Montage utilisé pour l'étude de la réaction d'alcoolyse.

3° **Passage d'un alcoxyde à un alcoxyde inférieur.** — Il est probable que si on dissout un alcoxyde (A) dérivant d'un alcool (*a*) dans un alcool quelconque (*b*), il se forme un mélange complexe où se trouvent en équilibre : l'alcoxyde (A), l'alcoxyde (B) dérivé de (*b*) et les alcools (*a*) et (*b*). Si on évapore, sous un léger vide, les alcools (*a*) et (*b*) sont éliminés. On rajoute alors de l'alcool (*b*), on chauffe quelques minutes, puis on distille à nouveau les alcools. On enlève ainsi une certaine quantité d'alcool (*a*). En répétant l'opération l'alcool (*a*) finit par être totalement éliminé. On peut suivre la réaction par chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode est peu intéressante du point de vue de la préparation des alcoxydes ;

il était pourtant intéressant de montrer que la chose était possible. De plus, nous signalerons deux cas où cette réaction est presque instantanée : il s'agit de l'action sur le stannate d'amyle tertiaire des alcools isopropylique et isoamylique, mais ceci s'explique par le fait que ces deux alcools donnent des produits d'addition insolubles, ce qui déplace la réaction.

Partie expérimentale. L'appareil utilisé est le même que dans le premier cas, mais on adapte sur le ballon une ampoule à brome, pour introduire l'alcool à substituer par fractions de 20 cm^3. Avec l'alcool éthylique et 4,7 g de tétra-amyloxyde tertiaire, la réaction est complète en effectuant neuf additions de chaque fois 20 cm^3 d'alcool éthylique, séparées par un chauffage de 20 minutes à 90° C.

Conclusion. — L'étude quantitative de la réaction d'alcoolyse justifie l'emploi qui en a été fait pour la préparation des alcoxydes dérivés des alcools supérieurs. Le passage d'un alcoxyde à l'autre est particulièrement facile dans le sens de l'augmentation de la longueur du radical alcoyle, mais le passage inverse est également possible.

4° **Thermolyse des alcoxydes stanniques.** — Lors des essais de distillation, nous avions constaté que les alcoxydes stanniques se décomposaient facilement et que vers 275° C, il n'en subsistait plus qu'un résidu charbonneux. Il nous a paru intéressant de faire l'étude thermogravimétrique de cette décomposition. Pour cela, nous avons placé sur la thermobalance environ 200 mg de l'alcoxyde à étudier, puis on a élevé la température de 25° C par heure jusqu'à ce que l'on constate que l'on est arrivé au stade SnO_2. Nous pensions qu'il pouvait se former des composés intermédiaires possédant un certain domaine de stabilité. Les courbes obtenues font l'objet de la figure 7. On constate :

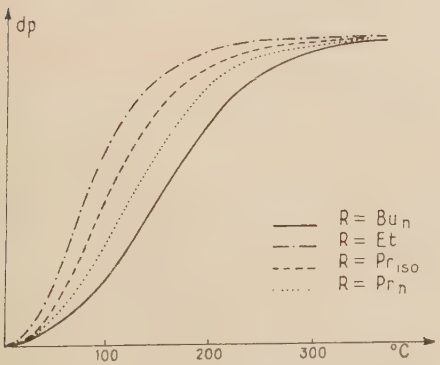


Fig. 7. — Thermolyse des alcoxydes de l'étain.

— La perte de poids commence immédiatement après le début du chauffage.

— On n'observe aucun palier correspondant à un composé intermédiaire stable.

— La stabilité thermique augmente lorsque la longueur du radical alcoyle augmente, mais pour un radical de longueur donnée, la ramification diminue la stabilité. Bien que la thermolyse des alcoxydes n'ait fait l'objet d'aucune étude systématique, ces résultats concordent avec ceux obtenus par Yu. N. Volnov ([26]) sur la stabilité thermique des chloroalcoxydes du silicium.

Discussion des résultats. — Lors de la pesée du produit, il est impossible d'éviter totalement le contact de l'air ; il est donc probable que les traces d'humidité qui en résultent sont responsables du fait qu'il y ait perte de poids dès le début du chauffage. Nous n'avons pas fait d'essai sur le tétraméthoxyde dont nous avons vu qu'il était particulièrement sensible à l'humidité de l'air. Si on compare les temps mis dans chaque cas pour que la perte de poids soit les trois quarts de la perte totale, on constate que le temps le plus long est celui du tétrabutoxyde, alors que ce serait l'inverse pour l'hydrolyse, donc, bien que cette manière d'opérer ne dissocie pas complètement l'hydrolyse et la thermolyse, elle permet d'avoir une indication sur la variation de la stabilité thermique des alcoxydes stanniques, avec le radical alcoyle, et on constate que les plus stables sont ceux qui correspondent au radical alcoyle le plus long et le moins ramifié. Nous avons pu faire un essai, sur le tétraéthoxyde avec une thermobalance dont le four était équipé d'un dispositif permettant d'y maintenir une atmosphère d'azote sec ; la courbe obtenue est identique à celle de la figure 7.

5° **Action des organomagnésiens mixtes sur les alcoxydes stanniques.** — Le remplacement d'un ou de plusieurs groupes alcoxy d'un alcoxyde par un groupe alcoyle sous l'action d'un organo-magnésien mixte avait déjà été étudié dans quelques cas, en particulier pour le silicium ([27]) et le bore ([28]) ([29]). Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement des alcoxydes stanniques vis-à-vis des organomagnésiens mixtes et, en particulier, de voir s'il était possible de remplacer la totalité des groupes alcoxy par des groupes alcoyles.

([26]) Yu. N. Volnov, *J. Gen. Chem. U.R.S.S.*, 1947, **17**, 1428.

([27]) E. Larsson, *Kg. Fysiograph. Sallskap. i Lund*, Hand. (N. F.), 1952, **63**, n° 12, 8.

([28]) R. M. Mikhailov et T. A. Scheggoleva, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1956, 508.

([29]) L. I. Zakarkin et O. Yu. Oklobiestin, *Ibid.*, 1959, 1135.

a) **Action du magnésien mixte comportant le même radical alcoyle.** — On prépare l'organo-magnésien mixte suivant la méthode habituelle à partir de 1/10 d'atome-gramme de magnésium, puis on introduit lentement 1/100 de mole de l'alcoxyde à étudier, en solution dans le benzène ; on chauffe sous reflux pendant 3 heures, détruit l'excès de magnésien par l'eau, extrait à l'éther, décante et on évapore le solvant. Le résidu est pesé et analysé par chromatographie en phase vapeur, ce qui permet de déterminer le rendement. Cette méthode ne peut évidemment être appliquée qu'aux tétraalcoyl-stannanes volatils. Pour les termes supérieurs le rendement était déterminé par simple pesée du produit obtenu, après distillation. Pour être valable cette méthode exige une quantité notable de produit, ce qui fait que nous n'avons pu l'appliquer aux alcoxydes supérieurs que nous obtenions par distillation moléculaire. La méthode chromatographique nous indiquait le rendement de l'opération d'une manière plus exacte, mais elle exigeait un étalonnage préalable, donc la préparation des tétraalcoyl-stannanes par une autre voie. La méthode de préparation de ces composés est bien connue ([30]) : on fait agir le tétrachlorure d'étain sur l'organo-magnésien mixte correspondant. Ces produits sont relativement faciles à purifier ([31]) et assez volatils pour être soumis à la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats correspondent à ce qui a été constaté pour les autres alcoxydes : on obtient avec un excellent rendement les tétraalcoyl-stannanes à condition d'observer les deux précautions suivantes :

— Utiliser un notable excès de magnésien ; nous utilisions 2,5 fois la quantité théoriquement nécessaire.

— Détruire l'excès de magnésien par l'eau pure plutôt que par l'acide chlorhydrique. On évite ainsi la réaction :

$$SnR_4 + HCl \rightarrow R_3SnCl + RH$$

mais il faut se résigner à filtrer la magnésie.

Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau VII. Les températures d'ébullition ont été déterminées par distillation. Les dosages d'étain ont été faits par attaque sulfonitrique, calcination et pesée sous forme de SnO_2, suivant la méthode préconisée par Krause ([32]).

Partie expérimentale. — 1° Tétraméthoxyde d'étain. — Le seul bon solvant du tétraméthoxyde d'étain est le benzène. Mais le point d'ébullition de celui-ci est trop peu différent de celui du tétraméthylstannane (78° C/760 mm Hg) pour que l'on puisse espérer les

([30]) P. Pfeiffer et K. Scheermann, *Ber.*, 1904, **37**, 319.
([31]) E. Krause, *Ber.*, 1918, **51**, 1450.
([32]) E. Krause, *Ber.*, 1920, **53**, 178 (note 1).

séparer par simple distillation. On a été obligé d'utiliser une méthode de séparation par voie chimique, suivant un procédé dérivé de la méthode de Hofmann et Hoechtlen ([33]) ([34]).

Tableau VII

Radical alcoyle	Éb. °C/mm Hg	P. 100 Sn mes.	P. 100 Sn calc.	Rendement en p. 100
Me	—	—	65,3	25
Et.	177/760	49,8	50,5	83
Pr_n	119/15	40,1	40,8	72
Pr_i	111/15	40,2	40,8	84
Bu_n	160/15	34,5	34,3	85
Am_n	191/13	29,6	29,5	70
$CHMePr_n$ . . .	181/13	29,3	29,5	80
$CHEt_2$	179/13	29,1	29,5	76
Am_i	175/13	29,3	29,5	78
Am_t	140/13	29,0	29,5	40
Hex_n	220/13	25,2	25,5	60

On prépare 1/10 de mole d'iodure de méthyl-magnésium et on y ajoute 2,4 g (1/100 de mole) de tétraméthoxyde d'étain en solution dans 50 cm^3 de benzène. On chauffe sous reflux pendant trois heures. On détruit l'excès de magnésien par l'eau, filtre le mélange sur filtre refroidi, puis on décante la couche éthérée. On obtient 100 cm^3 d'une solution qui contient : l'éther, le benzène, un peu d'iodure de méthyle et le tétraméthyl-stannane. On ajoute à cette solution la quantité voulue de cyanure de nickel ammoniacal et amène le *p*H à la valeur convenable (10,5) pour la précipitation du complexe $Ni(CN)_2$, NH_3, C_6H_6. On filtre sur filtre refroidi, sépare à nouveau la couche éthérée et évapore doucement l'éther. Il reste 1,85 g d'un mélange qui est analysé par chromatographie en phase gazeuse. On observe trois pics. On identifie par comparaison avec le chromatogramme du tétraméthyl-stannane préparé directement, le pic principal qui est celui du tétraméthyl-stannane ; on en déduit que l'on n'a obtenu que 0,45 g de tétraméthyl-stannane, ce qui correspond à un rendement de 25 p. 100.

([33]) K. A. Hofman et F. Hoechtlen, *Ber.*, 1903, **36**, 1149.
([34]) J.-C. Maire, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1924.

2° Tétraéthoxyde d'étain. — On prépare 1/5 de mole de bromure d'éthyl-magnésium ; puis on y ajoute 6 g (1/50 de mole) de tétraéthoxyde d'étain en solution dans 50 cm³ de benzène. Après réaction la séparation est possible par simple distillation. Par chromatographie en phase gazeuse on n'obtient qu'un seul pic qui est attribué au tétraéthyl-stannane, ce qui est confirmé par comparaison avec le chromatogramme du tétraéthyl-stannane préparé directement. On obtient 4,1 g de tétraéthyl-stannane à 96 p. 100 de pureté, ce qui correspond à un rendement par rapport à l'alcoxyde de départ de 83 p. 100.

3° Tétrapropoxyde d'étain. — On prépare 1/5 de mole de chlorure de propyl-magnésium. On y ajoute 7 g de tétrapropoxyde d'étain. On opère comme ci-dessus, mais le produit final est très impur, on observe trois pics sur le chromatogramme (fig. 8 *a*).

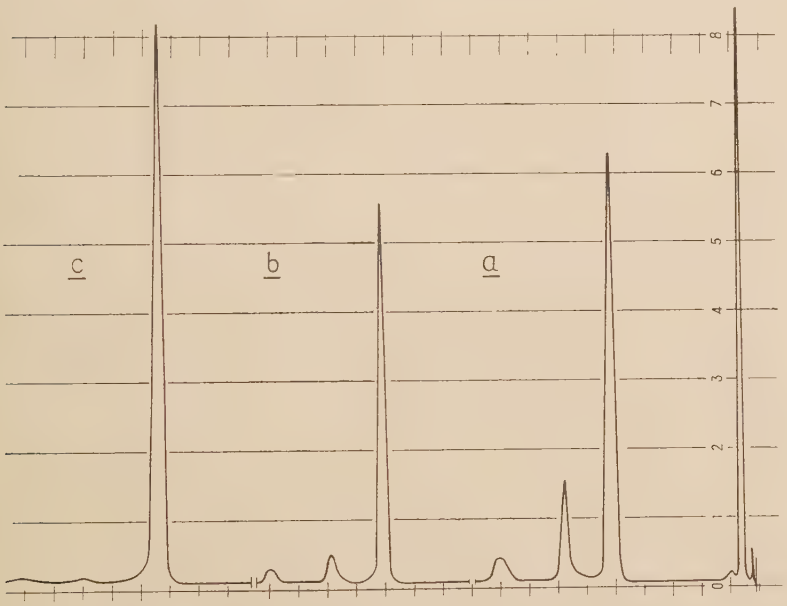


Fig. 8. — Chromatogrammes du tétra-*n*-propyl-stannane préparé à partir du tétra-*n*-propoxyde d'étain.

L'aspect du chromatogramme est identique à celui obtenu avec le tétrapropylstannane préparé directement (fig. 11). Un premier pic était facile à identifier, celui de $SnClPr_{n3}$. En effet, on peut éliminer ce composé en traitant le mélange par une solution concentrée de fluorure de potassium, ce qui provoque la précipitation de $SnFPr_{n3}$.

On observe l'abaissement du deuxième pic par rapport au premier (fig. 8 *b*). Si maintenant on traite le mélange par la soude à 30 p. 100, on transforme $SnCl_2Pr_{n2}$ et $SnClPr_{n3}$ restant en $SnPr_{n2}O$ et $SnPr_{n3}OH$ qui sont solubles dans l'éther, mais qui peuvent en être extraits par l'acide sulfurique. On constate par chromatographie que le troisième pic s'abaisse à son tour (fig. 8 *c*). C'est donc le premier pic, qui est à attribuer au tétrapropyl-stannane. Il est normal que le troisième chlorure : $SnCl_3Pr_n$ n'apparaisse pas, car il est facilement hydrolysé. Les pics étant identifiés, on calcule les pourcentages en poids, on trouve qu'on a obtenu 4,17 g de tétrapropyl-stannane, ce qui donne un rendement de 72 p. 100. Pour vérifier ces résultats, nous avons calculé les pourcentages de chlore et d'étain que devait contenir un mélange ayant la composition trouvée. Puis on a dosé ces éléments dans le mélange. La concordance étant satisfaisante dans les limites des erreurs expérimentales, on a une vérification de l'identification des pics. Remarquons que le fait d'obtenir des composés du type $SnCl_{4-x}R_x$ à partir de $Sn(OR)_4$, par action d'un magnésien mixte, prouve qu'il y a en partie substitution aux radicaux alcoxy d'atomes de chlore. Ce n'est pas le comportement habituel d'un organo-magnésien d'agir comme agent de fixation d'halogène. Nous y reviendrons à propos de la préparation directe des tétraalcoyl-stannanes.

4° Tétraisopropoxydes et tétrabutoxyde d'étain. — On opère comme ci-dessus en préparant le magnésien à partir des bromures. Le mélange final ne présente, en dehors d'un petit pic dû à des traces de benzène, qu'un seul pic. Le dosage de l'étain et la comparaison avec le chromatogramme des tétraalcoyl-stannanes préparés directement identifient ce pic comme devant être attribué au tétraalcoyl-stannane correspondant. Les rendements sont excellents. On obtient 4,95 g de tétraisopropyl-stannane et 5,0 g de tétrabutyl-stannane, ce qui correspond à des rendements de 84 p. 100 et de 74 p. 100.

5° Alcoxydes supérieurs. — L'opération est conduite de la même façon, mais le rendement est déterminé par distillation et pesée. On n'obtient pas de produits halogénés (teneur en halogène du produit obtenu inférieure dans tous les cas à 1 p. 100). Les rendements sont bons sauf pour le tétraamyl-tertiaire-stannane, sans doute en raison de l'extrême sensibilité de l'alcoxyde à l'humidité avec laquelle il est forcément en contact au cours des manipulations.

b) Action du bromure de butyl-magnésium sur une série d'alcoxydes. — Après avoir étudié l'action sur les alcoxydes de l'étain de l'organo-magnésien mixte comportant le même radical alcoyle, nous avons étudié l'action d'un organo-magnésien mixte sur une série

d'alcoxydes, en utilisant toujours le même excès de magnésien. On doit donc avoir la réaction :

$$Sn(OR)_4 + R'MgBr \rightarrow SnR'_4 + ORMgBr.$$

Le magnésien que nous avons choisi est le bromure de butyl-magnésium, de façon à avoir des alcoxydes à radical alcoyle plus long et des alcoxydes à radical plus court que celui du magnésien. Les essais ont porté sur les alcoxydes dérivés des alcools normaux d'éthyle à hexyle et des alcools isopropylique, isoamylique et amyliques secondaires. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Alcoxyde de départ	Excès de magnésien en p. 100	Rendement en p. 100
$Sn(OEt)_4$	150	73
$Sn(OPr)_4$	150	79
$Sn(OPr_i)_4$	150	82
$Sn(OBu_n)_4$	150	85
$Sn(OAm_n)_4$	150	90
$Sn(OAm_i)_4$	150	91
$Sn(OCHMePr_n)_4$	150	93
$Sn(OCHEt_2)_4$	150	91
$Sn(OHex_n)_4$	150	95

Le rendement est dans tous les cas excellent, mais il semble qu'il soit d'autant meilleur que le radical de l'alcoxyde est plus long, et que la ramification du radical ait une influence négligeable. Nous remarquons que si, par action du chlorure de *n*-propyl-magnésium sur le tétrapropoxyde d'étain, on a obtenu en partie les composés $SnCl_2Pr_{n2}$ et $SnClPr_{n3}$, dans le cas de l'action du bromure de butyl-magnésium, on a obtenu dans tous les cas des tétraalcoyl-stannanes qui, pour ceux qui pouvaient être analysés par chromatographie en phase gazeuse, contenaient moins de 5 p. 100 d'impuretés et qui, dans tous les cas, ne contenaient de brome qu'à l'état de traces (moins de 1 p. 100). Les produits qui contiennent le plus de brome sont ceux où le radical de l'alcoxyde est plus court que celui du magnésien. Ce résultat sera d'ailleurs confirmé par l'étude qui suit.

c) **Action sur un alcoxyde donné d'une série d'organo-magnésiens.** — L'alcoxyde choisi est le tétraéthoxyde préparé par la méthode à l'ammoniac. Les magnésiens sont tous obtenus à partir des bromures d'alcoyle. La réaction est conduite comme en *a*), et les rendements

déterminés de la même façon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX. On peut observer que : les dérivés bromés ne se forment que dans des proportions très faibles.

— Le rendement diminue un peu quand le radical du magnésien s'allonge, mais cette influence est peu sensible, ainsi que celle de la ramification du radical.

— La proportion de bromo-alcoyl-stannanes formés, estimée d'après la teneur en brome du produit obtenu, augmente légèrement avec la longueur du radical alcoyle du magnésien. Cette teneur en brome est dans tous les cas inférieure à 2 p. 100.

Tableau IX

Radical du magnésien	Excès de magnésien en p. 100	Rendement en p. 100
Et	150	83
Pr_n	150	78
Pr_i	150	79
Bu_n	150	73
Am_n	150	69
Am_i	150	68

6° **Désalcoylation par les chlorures d'acides.** — Nous avons essayé de faire agir sur le tétraéthoxyde, dont nous disposions en assez grande quantité, les chlorures d'acétyle et de benzoyle, afin de réaliser la réaction :

(1) $$Sn(OEt)_4 + RCOCl \rightarrow SnCl(OEt)_3 + RCOOEt.$$

On opère en solution dans le benzène, par chauffage sous reflux, suivi d'évaporation du mélange. On analyse le distillat par chromatographie en phase gazeuse. En utilisant les réactifs dans les proportions requises par l'équation (1), on obtient bien la substitution de l'un des radicaux alcoxy par un atome de chlore, ce qui conduit au composé $SnCl(OEt)_3$. Notons que ce produit n'a pas été obtenu par action directe de l'alcool éthylique sur le tétrachlorure d'étain.

Partie expérimentale. — On place dans un ballon rodé, muni d'un réfrigérant ascendant, 12 g de tétraéthoxyde d'étain en solution dans 30 cm^3 de benzène, on y ajoute 3,15 g de chlorure d'acétyle en solution dans quelques centimètres cubes de benzène, puis on porte à l'ébullition pendant 20 minutes. On distille alors à la pression ordi-

naire la plus grande partie du benzène, puis on achève l'évaporation sous le vide de la trompe à eau. On obtient un solide blanc auquel l'analyse permet d'attribuer la formule $SnCl(OEt)_3$.

Anal. : Mes. p. 100 : Sn, 40,8 ; Cl, 12,7 ; OR, 46,9. — Calc. : Sn, 41,1 ; Cl, 12,3 ; OR, 46,6.

Lors de l'évaporation, on fait suivre le récepteur d'un piège à carboglace : on peut alors analyser les produits contenus dans le distillat. On constate que le distillat ne contient pas de chlore, donc tout le chlorure d'acétyle a été consommé par la réaction. Le reste du distillat est soumis à la chromatographie en phase vapeur. On obtient deux pics dont on établit, par comparaison, qu'ils correspondent à l'acétate d'éthyle et au benzène. On calcule les pourcentages en poids à l'aide du chromatogramme et on en déduit, sachant le poids du distillat, qu'on a obtenu, 3,4 g d'acétate d'éthyle. La quantité théorique, calculable d'après l'équation de réaction (1) étant de 3,55 g, on voit qu'il y a concordance dans les limites des erreurs expérimentales.

On opère de même avec le chlorure de benzoyle. Mais le benzoate d'éthyle étant beaucoup moins volatil (212° C/760 mm Hg) que l'acétate d'éthyle, on achève l'évaporation sous un vide plus poussé : 4 mm Hg. L'analyse quantitative par chromatographie n'est pas possible car la différence entre les températures d'ébullition du benzène et du benzoate d'éthyle est trop importante. On se contente de prendre l'indice de saponification du distillat. On trouve que l'on a obtenu $39{,}6.10^{-3}$ mole de benzoate d'éthyle alors que l'on devrait en avoir 40.10^{-3}. La concordance est largement dans les limites des erreurs expérimentales.

Conclusion. — Il est possible de remplacer un des groupes alcoxy d'un alcoxyde stannique, par action d'un chlorure d'acide, et de n'en remplacer qu'un. Il est probable qu'il est possible de les remplacer tous successivement en utilisant les proportions voulues de chlorure d'acide.

TROISIÈME PARTIE

MÉTHODES ANALYTIQUES

La mise au point des méthodes analytiques appropriées est, sans conteste, d'une importance primordiale lorsqu'il s'agit d'identifier un composé inconnu. Le problème le plus ardu qui se soit posé

dans notre cas est certes le dosage des groupes alcoxy, destiné à remplacer le dosage du carbone et de l'hydrogène, mais même pour le simple dosage de l'étain, il nous a fallu étudier trois méthodes de dosage, dont aucune n'est d'un emploi universel.

A. — Dosage de l'étain.

1° **Cas des composés contenant uniquement les éléments : étain, carbone, oxygène et hydrogène.** — C'est le cas des alcoxydes et des produits de leur hydrolyse : on évapore doucement dans un creuset, chauffé par la surface à l'aide d'une lampe à rayons infrarouges, quelques centigrammes de la substance à analyser à laquelle on a ajouté quelques centimètres cubes d'eau et quelques gouttes d'acide nitrique. Quand l'évaporation est terminée, on calcine le tout, au four électrique à 800° C, on obtient de l'oxyde d'étain qu'il suffit de peser. Quand on a affaire aux tétraalcoyl-stannanes, on remplace l'acide nitrique dilué par de l'acide nitrique fumant, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Les écarts entre les différentes mesures effectuées sur une même substance sont inférieurs à 0,3 p. 100 en valeur absolue.

2° **Cas des composés contenant du chlore.** — C'est le cas des chloroalcoxydes et des composés d'addition du tétrachlorure d'étain. La méthode ci-dessus conduit à des résultats systématiquement plus faibles que ceux obtenus par les autres méthodes. Il est probable que de l'étain est perdu, lors de l'évaporation, sous forme de tétrachlorure d'étain. On utilise alors l'une des deux méthodes suivantes :

a) **Méthode au cupferron.** On dissout un poids exactement connu du produit à analyser (50 mg environ) dans de l'acide chlorhydrique concentré. On neutralise cette solution par l'ammoniaque en présence d'hélianthine. Il se forme un précipité d'hydroxyde stannique. On ajoute alors la moitié de la quantité d'une solution de cupferron à 5 p. 100, qui est théoriquement nécessaire pour précipiter tout l'étain. On voit le précipité changer d'aspect et se transformer en cupferronate. On ajoute alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et le reste de la solution de cupferron. De cette façon le précipité apparaît sous forme de gros grains faciles à filtrer. On lave le précipité sur le filtre avec une solution de cupferron à 0,5 p. 100. On filtre sur un creuset Gooch en silice qui peut, sans dommage, être chauffé à 700° C. Cette méthode donne des résultats très précis, mais le filtrat ne peut être utilisé pour le dosage du chlore.

b) **Méthode basée sur la précipitation sous forme d'hydroxyde stannique.** - Lorsqu'on veut éviter l'inconvénient signalé ci-dessus, on utilise la méthode suivante : le produit à doser est dissous dans de l'acide sulfurique à 20 p. 100. On neutralise par l'ammoniaque, en présence d'hélianthine et dilue à 400 cm^3. On ajoute alors 20 g de nitrate d'ammonium et du papier-filtre macéré. On fait bouillir 2 minutes et on filtre sur papier. Le filtrat peut être utilisé pour le dosage du chlore par gravimétrie. Par contre, le dosage du sodium n'est pas possible, dans le cas des composés qui en contiennent en raison de la grande quantité de nitrate d'ammonium introduite dans la solution.

B. — **Dosage du sodium.**

Deux méthodes ont été utilisées. Elle utilisent le filtrat provenant du dosage de l'étain par la méthode au cupferron.

a) On peut tout simplement évaporer la solution et calciner le résidu à 600° C. A cette température, le chlorure de sodium n'est pas décomposé, mais par précaution on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et réévapore vers 200° C. On obtient du chlorure de sodium en quantité équivalente au sodium contenu dans le produit de départ.

b) Méthode au pyroantimoniate de potassium : on évapore, comme en *a*) et on calcine. On reprend par HCl dilué, puis on concentre, de façon à avoir une teneur en sodium de l'ordre de 0,5 p. 100. On rend la solution alcaline par quelques gouttes de potasse et on y ajoute en quantité équivalente le réactif suivant : 20 g de pyroantimoniate de potassium dissous dans 500 cm^3 d'eau additionnée de 5 cm^3 de potasse à 10 p. 100. On ajoute un volume égal d'alcool à 95 p. 100, on filtre le précipité sur Gooch à garniture d'amiante et on sèche à 120° C. Le précipité a pour formule $NaSb(OH)_6$. Le facteur $Na/NaSb(OH)_6$ est de 0,09236, ce qui rend la méthode avantageuse par rapport à la précédente. Dans les deux cas, en raison de la teneur très faible en sodium de nos produits, les erreurs restent importantes. Nous estimons que nos dosages de sodium sont entachés d'une erreur qui peut atteindre 0,5 p. 100 en valeur absolue et que cette erreur est plutôt en excès.

C. — **Dosage des groupes alcoxy.**

Différentes méthodes basées sur l'oxydation chromique sont proposées par la littérature ([35]). Elles utilisent des solutions sulfo-chromiques, nitro-chromiques et argento-sulfo-chromiques. Après avoir

([35]) H. Cordebard, *L'oxydation chromique en analyse quantitative*. Société d'Impressions typographiques, Nancy, 1941.

effectué différents essais nous avons constaté que la reproductibilité des résultats exigeait que l'on se débarrasse au préalable de l'étain et que la meilleure méthode était celle qui utilisait comme liqueur oxydante une solution argento-sulfo-chromique. Pour éliminer l'étain on peut le précipiter sous forme d'hydroxyde et doser l'alcool sur le filtrat, soit effectuer une hydrolyse alcaline, distiller et doser l'alcool dans le distillat. Dans le premier cas, on risque de perdre de l'alcool par évaporation pendant la filtration, dans le deuxième on n'est jamais sûr d'avoir complètement distillé l'alcool. On choisira la méthode à utiliser en fonction de la volatilité de l'alcool, mais dans les deux cas il faut s'attendre à une erreur par défaut. En revanche, il se produit toujours pendant le stade d'oxydation une certaine autodécomposition de la solution oxydante, qui a tendance à introduire une erreur par excès. Nous avons adopté un mode opératoire qui élimine à la fois les erreurs dues à une oxydation incomplète et à l'autodécomposition de la solution : la liqueur oxydante est préparée comme suit : on dissout 5 g de bichromate de potassium dans 150 cm^3 d'eau, on ajoute 1 500 g d'acide sulfurique, on profite de l'échauffement qui en résulte pour ajouter 50 g de nitrate d'argent sans qu'il se produise de précipitation, enfin, on complète le mélange à un litre. On introduit alors dans un erlenmeyer, le réactif et la solution à doser, dans des proportions telles que la réduction soit d'environ 50 p. 100 et on chauffe pendant 15 minutes à 115° C. On dilue ensuite le mélange, on ajoute du chlorure de sodium pour éliminer l'argent, puis de l'iodure de potassium et on titre l'iode libéré par l'hyposulfite. Pour éliminer les erreurs signalées ci-dessus, on fait un dosage témoin sur une solution synthétique, de concentration voisine de celle de la solution à analyser. Une règle de trois donne alors le titre exact de la solution. En opérant de cette façon, la précision des dosages est de l'ordre du pour-cent en valeur relative.

D. — Dosage du chlore.

1) Cas des halogéno-alcoxydes. Deux méthodes ont été utilisées : dosage direct : basé sur la méthode de Charpentier et Volhardt appliquée à la solution obtenue en dissolvant le produit à doser dans l'acide nitrique. Cette méthode est entachée d'une erreur due à l'absorption du nitrate d'argent sur l'hydroxyde d'étain.

Dosage par gravimétrie : on opère sur le filtrat obtenu en dosant l'étain par précipitation de l'hydroxyde. On effectue avantageusement ce dosage à l'échelle microanalytique.

Si la méthode volumétrique est plus précise, elle est faussée par

l'adsorption, ce qui fait que finalement les deux méthodes se valent, et l'erreur est estimée à 0,3 p. 100 en valeur absolue.

2) **Cas des halogéno-alcoyl-stannanes.** — Le problème s'est posé du dosage des halogènes dans les mélanges de tétraalcoyl-stannanes et d'halogéno-alcoyl-stannanes. Les composés du type SnR_3Cl sont les plus difficilement hydrolysés. Nous avons utilisé la méthode de Rupp et Lemke ([36]) qui consiste à attaquer la substance par l'acide sulfurique et le persulfate de potassium en présence de nitrate d'argent. On dose ensuite l'excès de nitrate d'argent par le sulfocyanure d'ammonium.

E. — **Dosage de la pyridine.**

En solution aqueuse la pyridine se dose très facilement par la méthode de Spacu ([37]). Si la pyridine est en solution dans des solvants organiques, il suffit de l'en extraire par l'acide chlorhydrique pour être ramené au cas précédent. Le mode opératoire est le suivant : on ajoute, à la solution de pyridine à doser, une quantité exactement connue, à peu près équivalente de sulfocyanure d'ammonium en solution N/10, puis on ajoute, sous forme de solution à 10 p. 100, du sulfate de cuivre en léger excès. Il se forme un précipité vert de formule : $Cu(Py)_2(SCN)_2$. On filtre, porte le filtrat à un volume connu et on prélève une partie aliquote. On y ajoute un volume connu de nitrate d'argent en solution N/10 et on titre l'excès de nitrate d'argent par le sulfocyanure d'ammonium. Nous avons montré que l'on peut également opérer par gravimétrie. On filtre sur Gooch de silice et on calcine. A mesure que la température augmente, le précipité se transforme d'abord en sulfure cuivreux, qui s'oxyde à l'air en sulfate de cuivre. Puis on a une nouvelle transformation qui conduit à l'oxyde de cuivre :

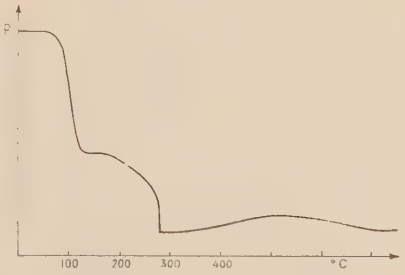


Fig. 9. — Courbe thermogravimétrique de la thermolyse du complexe : $Cu(Py)_2$, $(SCN)_2$.

$$SO_4Cu \rightarrow CuO + SO_2 + 1/2\,O_2.$$

([36]) D. C. Rupp et O. Lemke, *Z. Analyt. Chem.*, 1934, **97**, 180.
([37]) G. Spacu, *Anal. Chem.*, 1924, **64**, 330.

Une mole de sulfure cuivreux est finalement remplacée par deux moles d'oxyde de cuivre et ceci sans changement de poids. La formation des composés intermédiaires est évidente sur la courbe d'enregistrement thermogravimétrique (fig. 9). On voit nettement un premier palier correspondant à $Cu(Py)_2$, $(SCN)_2$, celui-ci se décompose vers 110° C en donnant $Cu(SCN)_2$, stable jusqu'à 270°, mais qui se décompose à son tour en donnant SCu_2. Puis le poids augmente avec l'apparition du sulfate, transformation qui est complète à 570° C. Le sulfate se décompose ensuite vers 600° C et la courbe redescend jusqu'à une hauteur égale à celle qui correspondait au sulfure cuivreux. Cette courbe a été enregistrée avec une vitesse de chauffage de 25° C par heure.

ANNEXE I

DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES

Deux méthodes étaient utilisables *a priori* : la cryoscopie et l'ébullioscopie, notre préférence est allée à la méthode ébullioscopique utilisée par Bradley et Wardlaw. Due à Menzies et Wright ([38]), elle présentait l'avantage de permettre des comparaisons avec les résultats déjà obtenus pour les autre alcoxydes.

L'originalité de la méthode consiste dans l'emploi d'un thermomètre différentiel à eau. Reportons-nous à la figure 10. Si le liquide qui bout dans le réservoir R est le solvant pur, les deux réservoirs A et A′ sont à la même température ; il y règne donc la même pression : la pression de vapeur saturante du liquide thermométrique (ici de l'eau) à la température d'ébullition du solvant. Donc l'eau sera au même niveau dans les deux branches du capillaire. Si maintenant on remplace le solvant pur par une solution de concentration connue du produit dont on veut mesurer la masse moléculaire, A est à la température $T + dT$ d'ébullition de la solution et A′ à la température T d'ébullition du solvant pur, donc les pressions dans les deux réservoirs sont respectivement $p + dp$ et p, pressions de vapeur saturante du liquide thermométrique aux températures T et $T + dT$. Il en résulte une différence de niveau entre les deux branches du capillaire qui mesure dp en millimètres d'eau. On dispose de tables numériques qui donnent dT en fonction de dp et de T. On peut donc calculer la masse moléculaire du corps dissous par application de la loi de Raoult. Néanmoins, il faut introduire

([38]) W. C. Alan-Menzies, L. Sidney et W. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 2309.

une correction. En effet, il y a constamment une certaine quantité de solvant qui est en train de ruisseler le long des parois et de redescendre dans le réservoir R ; de ce fait, la concentration de la solution au moment de la mesure n'est pas exactement la concentration initiale. Pour en tenir compte, on a gradué en centimètres cubes le réservoir R. A la fin de la mesure on arrête brusquement l'ébullition en plongeant la partie inférieure de l'appareil dans l'eau froide ; on lit aussitôt le volume de la solution et c'est ce volume que l'on utilise pour le calcul de la concentration de la solution. On obtient par cette méthode des résultats dont les écarts entre deux mesures identiques sont de l'ordre de quelques pour-cent. La durée normale d'une mesure est d'environ un quart d'heure. Toutes les valeurs expérimentales de degrés d'association citées ont été obtenues par cette méthode, qui nous a donné entière satisfaction. Les concentrations utilisées étaient de l'ordre de 2 à 5 p. 100 et les différences de niveau observées de 1 à 1,5 cm. En tenant compte de l'instabilité des niveaux et de l'erreur de lecture, nous estimons que l'erreur sur les masses moléculaires est de l'ordre de 3 p. 100.

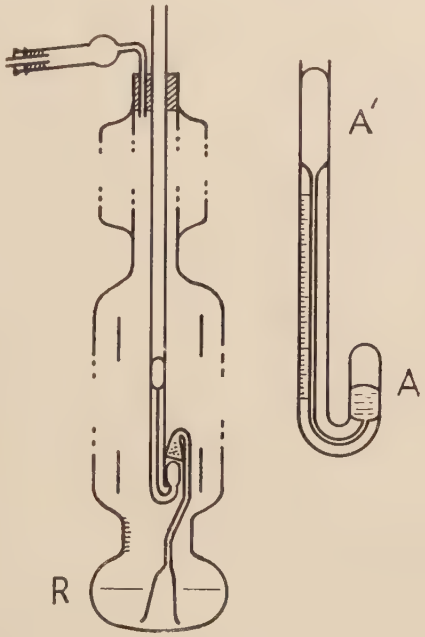


Fig. 10. — Schéma de l'appareil utilisé pour la mesure des masses molaires par ébullioscopie.

ANNEXE II

PRÉPARATION DES TÉTRAALCOYL-STANNANES

Nous avons été obligés de préparer les tétraalcoyl-stannanes pour pouvoir les identifier par chromatographie en phase vapeur dans les mélanges résultant de l'action des organo-magnésiens mixtes sur

les alcoxydes stanniques. Ces composés ont fait l'objet d'études approfondies, citons en particulier les travaux de Krause. Notre choix s'est porté pour cette préparation sur la méthode suivante : action des organo-magnésiens mixtes sur le tétrachlorure d'étain :

$$(1) \qquad SnCl_4 + 4\,RMgX \rightarrow SnR_4 + 4\,MgX_2.$$

Le remplacement des atomes de chlore du tétrachlorure d'étain se fait comme dans le cas du silicium, par étapes. L'alcoylation complète présente quelques difficultés et, même si on emploie un excès de magnésien, le tétraalcoyl-stannane obtenu est souillé de chloro-stannanes dont il faut le débarrasser. D'après Krause [31], on agite le produit en solution éthérée avec une solution hydro-alcoolique saturée de fluorure de potassium. Il se forme un précipité de R_3SnF. Cette méthode permet, en principe, d'éliminer aussi les dichloro-stannanes par formation du complexe R_2SnF_2, 2 FK soluble dans l'eau. Mais il est plus efficace de faire un traitement à la soude à 30 p. 100, ce qui transforme les dichloro-stannanes en oxydes de dialcoyl-étain, que l'on peut extraire par l'acide sulfurique sous forme de sels de dialcoyl-étain, suivant les réactions :

$$(2) \qquad R_2SnCl_2 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaCl + R_2SnO + OH_2$$
$$(3) \qquad R_2SnO + SO_4H_2 \rightarrow R_2SnSO_4 + OH_2.$$

En ce qui concerne les trichloro-stannanes, ils sont rapidement hydrolysés en milieu aqueux légèrement alcalin, ce qui est le cas lors de l'hydrolyse de l'excès de magnésien, en acides stanniques RSnO.OH qui sont insolubles et se trouvent de ce fait éliminés :

$$(4) \qquad RSnCl_3 + 2\,OH_2 \rightarrow RSnO.OH + 3\,HCl.$$

Ces chlorures d'alcoyl-stannanes peuvent, en dehors de la réaction incomplète, se former par action de l'acide chlorhydrique sur les tétraalcoyl-stannanes. C'est ce qui se produit si on utilise l'acide chlorhydrique pour hydrolyser l'excès de magnésien. C'est pourquoi nous avons préféré hydrolyser le magnésien par l'eau et filtrer le précipité de magnésie. En fait, la réaction (1) nous a presque toujours donné un produit pur, sauf pour le tétra-*n*-propyl-stannane où l'analyse par chromatographie en phase vapeur a montré l'existence de trois composés dans le produit brut. Deux autres cas se sont révélés assez délicats : celui du tétraamyl-tertiaire-stannane et celui du tétraméthyl-stannane. Dans le premier, la difficulté réside dans la préparation du magnésien tertiaire, mais, en suivant une recette due à Whitemore et Badertscher [39], nous avons pu obtenir dans d'excellentes conditions le chlorure d'amyl-tertiaire-magnésium. Dans le

[39] F. Whitemore et Badertscher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1559.

deuxième, c'est la faible différence entre les températures d'ébullition du tétraméthyl-stannane et du benzène qui nous a obligé à utiliser un mode opératoire assez particulier. Nous ne parlerons dans la partie expérimentale que de ces trois cas. On peut se demander si, lorsqu'on obtient les composés $SnR_{4-x}Cl_x$, l'halogène provient d'une substitution incomplète, ou s'il vient du magnésien. A notre avis, il peut provenir des deux et, en tout cas, il provient en partie du magnésien et nous avons pour cela deux arguments :

— La possibilité pour le magnésien d'introduire l'halogène est prouvée par le fait que dans la préparation à partir des alcoxydes on obtient également des halogéno-stannanes.

— Nous avons fait un essai de préparation avec du tétrachlorure d'étain et du bromure *n*-propyl-magnésium, les pics des halogéno-stannanes étaient moins importants mais dédoublés. Si on emploie le tétrabromure d'étain et du chlorure de *n*-propyl-magnésium, les pics sont également doubles. Il semble en outre que, dans ce dernier cas, il se forme davantage de chloro-stannanes qu'il ne se formait de bromo-stannanes, dans le cas précédent, donc il est avantageux d'utiliser les bromures d'alcoyles plutôt que les chlorures d'alcoyl-magnésium.

Partie expérimentale. — 1° **Tétra-*n*-propyl-stannane.** — C'est le cas le plus compliqué, car il groupe la totalité des techniques utilisées pour les autres tétraalcoyl-stannanes. On prépare 1/2 mole de chlorure de *n*-propyl-magnésium, suivant la méthode habituelle. Puis on y ajoute, goutte à goutte en agitant, 16,3 g de tétrachlorure d'étain, en solution dans 50 cm^3 de benzène. La réaction est exothermique, il apparaît des fumées blanches et un précipité de chlorure de magnésium. Quand tout le tétrachlorure a été ajouté, on chauffe sous reflux pendant deux heures. On laisse refroidir, puis on détruit l'excès de magnésien par l'eau et filtre la magnésie. On décante la couche éthérée, sèche, évapore l'éther et on distille sous 15 mm Hg à 115°-120° C. On obtient un produit (6,8 g) d'odeur très désagréable. Ce produit donne par chromatographie en phase vapeur trois pics (fig. 11 *a*) que l'on attribue aux composés $SnPr_4$; $SnClPr_3$; $SnCl_2Pr_2$. Pour purifier ce produit on le met en solution dans l'éther (25 cm^3), puis on y ajoute une solution hydro-alcoolique (1 : 1) saturée de fluorure de potassium. On place le tout sur un agitateur magnétique pendant 24 heures. Il se forme un précipité de $SnPr_3F$ que l'on filtre. Après séchage, on constate (fig. 11 *b*) que le deuxième pic s'est abaissé nettement et le troisième légèrement. En effet, $SnCl_2Pr_2$ est en partie éliminé, en passant dans la couche aqueuse sous forme de $SnPr_2F_2$, 2 FK ce qui permet d'identifier ces deux pics. Pour achever la purification, on ajoute au mélange un volume à peu près égal (10 cm^3) de soude à 30 p. 100, on agite.

on laisse en contact pendant une heure, puis on décante, lave à l'eau pure, puis à l'acide sulfurique et encore une fois à l'eau, puis on sèche. En repassant à la chromatographie, il ne reste pratiquement

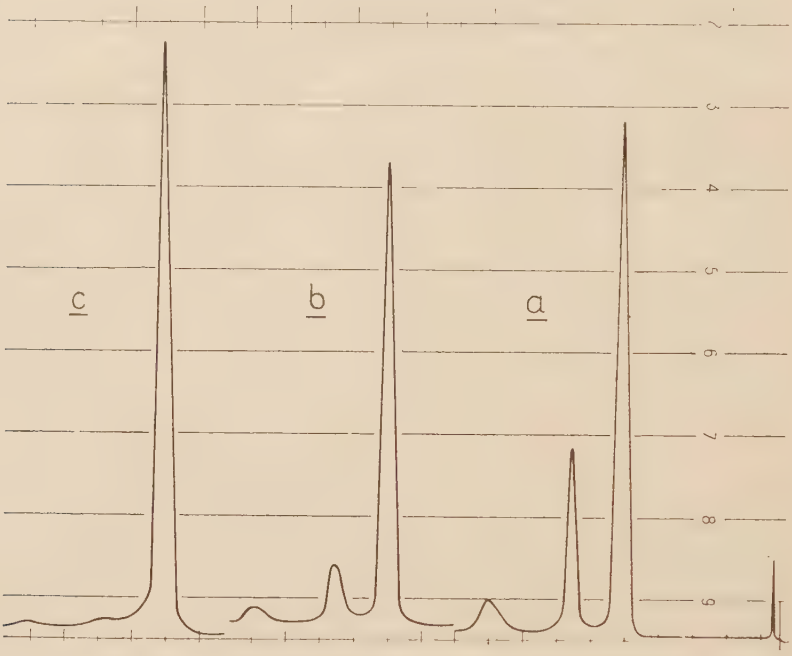


Fig. 11. — Chromatogrammes du tétra-*n*-propyl-stannane préparé à partir du tétrachlorure d'étain.

qu'un pic (fig. 11 *c*). On a à la fois purifié le produit et identifié le pic qui doit être attribué au tétra-*n*-propyl-stannane. Dans tous les autres cas, la réaction (1) nous a fourni directement le tétraalcoyl-stannane pur, sans autre traitement qu'une simple distillation.

2° **Tétraméthyl-stannane.** Dans le cas de la préparation du tétraméthyl-stannane, on ne peut pas diluer le tétrachlorure d'étain avec du benzène, dont la température d'ébullition est trop voisine de celle du tétraméthyl-stannane. On peut donc ajouter du tétrachlorure d'étain pur dans le magnésien, ce qui est désagréable, car la réaction est violente surtout à cause de l'éther avec lequel le tétrachlorure réagit brutalement pour donner $SnCl_4 . 2\ Et_2O$. Mais il est préférable de préparer à part le composé $SnCl_4 . 2\ Et_2O$, en ajoutant du tétrachlorure dans de l'éther bien refroidi. On sépare l'éthérate,

que l'on ajoute sous forme solide dans le magnésien, la réaction est alors calme et c'est cette solution que nous avons adoptée.

3° **Tétraamyl-tertiaire-stannane.** La principale difficulté pour préparer ce composé est la préparation du chlorure d'amyl-tertiaire-magnésium. Les magnésiens tertiaires ont fait l'objet des travaux de Gilman ([40]) et de Whitemore ([39]). C'est la méthode décrite par ce dernier que nous avons utilisée. Une fois amorcée, la réaction marche très bien et le rendement en magnésien est de l'ordre de 75 p. 100. Nous avons utilisé l'addition d'un peu de bromure d'éthyle pour faciliter le démarrage de la réaction. Le mode opératoire est le suivant : sur 18,7 g de magnésium activé, on verse 40 cm³ d'un mélange (M) composé de 83 g de chlorure d'amyle tertiaire et de 390 cm³ d'éther. Au bout de 15 minutes la réaction démarre. On chauffe alors doucement et on ajoute à raison d'une goutte par seconde 300 cm³ du mélange (M), puis on dilue ce qu'il en reste avec 200 cm³ d'éther et on l'ajoute à la même vitesse. On chauffe sous reflux pendant 12 heures, le magnésium se dissout complètement. On procède ensuite pour la préparation du tétraamyl-tertiaire-stannane comme pour les autres organo-stanniques, le rendement de 40 p. 100 est médiocre bien que l'excès de magnésien soit de 100 p. 100 :

Anal. : $Sn(Am_t)_4$: Mes p. 100 : Sn, 29,0. — Calc. : Sn, 29,5.
Eb : 13 mm Hg : 140° C ; Eb : 19 mm Hg : 157° C.

La température d'ébullition du tétraamyl-tertiaire-stannane est nettement inférieure à celle des autres tétraamyl-stannates isomères, mais se place normalement par rapport à celles-ci ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessous :

TABLEAU X

Radical du tétraamyl-stannane	Température d'ébullition ° C/13 mm Hg
Am_n	191
$CHMePr_n$	182
$CHEt_2$	179
Am_i	176
Am_t	140

([40]) H. GILMAN et ZOELLNER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1928, **47**, 1058.

Conclusion. — La préparation des tétra-alcoyl-stannanes s'effectue sans difficulté par action des organo-magnésiens mixtes sur le tétrachlorure d'étain, on obtient aisément des produits purs avec un rendement très satisfaisant.

ANNEXE III

ÉLIMINATION DU BENZÈNE DANS UN MÉLANGE PAR LE CYANURE DE NICKEL AMMONIACAL

Le procédé utilisé pour éliminer le benzène d'un mélange s'inspire du dosage du benzène par la méthode de Hofman et Hoechtlen ([33]) et repose sur la formation d'un complexe de formule : $Ni(CN_2).NH_3.C_6H_6$, entre le benzène et le cyanure de nickel ammoniacal. Ce complexe n'est d'ailleurs pas très stable et son utilisation pour le dosage présente quelques difficultés, mais il se prête très bien à l'élimination du benzène dans un mélange, dont il ne peut être séparé par les méthodes habituelles. Le complexe $Ni(CN)_2.NH_3.C_6H_6$ se décompose dès la température ordinaire et se transforme en $Ni(CN)_2.NH_3$, qui est stable jusqu'à 150° C (fig. 12) et pour le dosage du benzène il est préférable de le peser sous cette forme. Pour obtenir une précipitation totale, il y a lieu d'opérer à un *p*H bien défini, la méthode originale étant quelque peu empirique, nous avons essayé de rationaliser le mode opératoire en étudiant l'influence du *p*H sur la précipitation. Nous avons fait des essais sur des quantités connues de benzène à un *p*H variant de 9,5 à 10,9 et étudié l'écart en pour-cent entre la quantité de benzène introduite et la quantité de benzène mesurée. Les résultats sont les suivants :

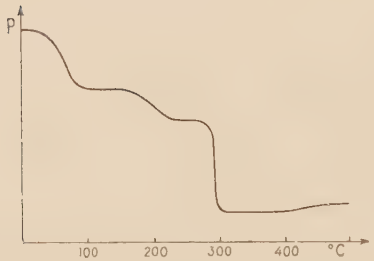


Fig. 12. — Courbe thermogravimétrique de la thermolyse du complexe : $Ni(CN)_2$, NH_3, C_6H_6.

*p*H	9,5	10,1	10,4	10,5	10,55	10,6	10,65	10,9
Ecart en p. 100.	41,6	13,65	3,65	0,84	— 0,07	— 1,36	— 2,1	— 6,6

Mode opératoire. — On introduit dans un bécher la quantité convenable de cyanure de nickel ammoniacal. On place le tout sur

un agitateur et on ajoute de l'acide acétique à 50 p. 100 en suivant la variation du *p*H au *p*H-mètre. Quand le *p*H a la valeur convenable : 10,5, on verse dans le bécher la solution benzénique à analyser et on continue à agiter pendant 5 minutes. On filtre sur creuset Gooch, lave à l'éther et porte le creuset à l'étuve à 110° C jusqu'à constance de poids. Si on veut simplement éliminer le benzène d'une solution on filtre le mélange et on sépare la couche aqueuse de la couche organique.

ANNEXE IV

MONTAGES DE DISTILLATION SOUS PRESSION RÉDUITE

Deux montages ont été utilisés : l'un classique pour des pressions variant de 0,05 à 4 mm, l'autre utilisé pour des pressions très faibles est un montage du type : distillation moléculaire. Le premier montage est conçu suivant le schéma classique, en tenant compte des exigences particulières propres au cas des alcoxydes. Il nous a permis de distiller presque tous les alcoxydes dérivant d'alcools ramifiés. Dans la série normale nous avons pu distiller les alcoxydes *n*-amylique et *n*-hexylique,à condition de consentir à la décomposition d'une partie importante du produit de départ. Il était donc nécessaire d'effectuer la distillation sous des pressions plus faibles.

L'obtention d'un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure n'est pas un problème difficile, mais sous des pressions aussi faibles le passage des vapeurs à travers un appareil tortueux est un obstacle important à la distillation et il est nécessaire d'utiliser le procédé connu sous le nom de distillation moléculaire, dans lequel la distance entre la surface où se produit l'évaporation et la surface du condenseur est inférieure au libre parcours moyen des molécules. Dans une distillation classique, la distillation commence à une température bien définie, il y a ébullition et il se crée un équilibre dynamique entre le liquide et la vapeur : parmi les molécules qui s'évaporent, bon nombre se recondensent ensuite. Dans la distillation moléculaire il n'y a pas de température d'ébullition, la distillation a lieu à n'importe quelle température pourvu qu'il y ait un gradient de température entre le produit à distiller et le condenseur. La molécule qui passe à l'état de vapeur va directement au condenseur sans subir de choc et toute

molécule vaporisée ne peut repasser dans la phase liquide. Nous avons pu effectuer les premiers essais de distillation moléculaire de nos alcoxydes grâce à l'amabilité de la Compagnie Générale de Radiologie qui avait mis à notre disposition une installation complète dans sa station d'essais à Issy-les-Moulineaux. Cet essai avait porté sur le tétraheptoxyde stannique normal, qui s'était avéré distillable à 120° C sous $0{,}4.10^{-3}$ mm de mercure. Le coût d'une telle installation dépassant les possibilités budgétaires, nous avons conçu et réalisé au laboratoire une installation de distillation moléculaire en nous inspirant du montage de la C. G. R. Le matériel de pompage était fourni par la C. G. R., la robinetterie et les pièges en verre étaient réalisés par « Toulabo » et la cellule de distillation est une cellule Raoul et Meunier fournie par « Prolabo ». Avant de réaliser ce montage, nous avons fait une estimation des conditions à réaliser pour obtenir une distillation à une vitesse raisonnable. Dans les conditions de la distillation moléculaire, seules les molécules superficielles entrent en jeu dans le processus de distillation et la diffusion des molécules vers la surface est un facteur d'autant plus important qu'aucune ébullition ne réalise l'agitation du produit qui distille. Nous ne pouvions agir sur ces facteurs qu'en utilisant un appareil de distillation en couche mince circulante, irréalisable ici pour deux raisons : les produits sont trop visqueux pour pouvoir les faire circuler et, en fin de distillation, il reste un résidu solide important, ce qui exige un appareil dont le nettoyage soit très facile. Les essais nous avaient montré qu'il nous fallait réaliser une pression de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure pour pouvoir distiller à une température raisonnable. Le problème se ramenait donc à concevoir un groupe de pompage qui ait un débit suffisant pour maintenir cette pression malgré la décomposition qui accompagne la distillation et ceci à travers rodages, raccords, robinets et pièges. Si on admet comme suffisante une vitesse de distillation d'une goutte par 5 minutes et si on estime la masse de cette goutte à 5 cg, si on suppose une décomposition assez importante, disons 1 p. 100, c'est, à chaque minute, 0,1 mg de produit qui se décompose. La masse moléculaire des alcoxydes se situe aux environs de 500 et une molécule d'alcoxyde se décomposant pour donner SnO_2 libère quatre groupes R ou OR qui peuvent se retrouver sous forme de quatre molécules d'alcool, d'aldéhyde ou d'hydrocarbures, qui sont gazeux dans les conditions moyennes de distillation : 130° C, 10^{-3} mm de mercure. C'est donc $0{,}8.10^{-6}$ mole de gaz qu'il faut pomper par minute, dont le volume, dans les conditions ci-dessus est : 20,35 litres, ce qui exige un débit de pompage de 0,339 litre/seconde. Entre l'ampoule à distiller et la pompe à diffusion il y a : un robinet-écran, deux pièges à air liquide, un robinet à trois voies et un tuyau de caoutchouc de 50 cm de long. Tous

ces dispositifs constituent un obstacle au pompage dont il faut tenir compte. La résistance qu'oppose au passage d'un gaz un dispositif quelconque s'exprime par sa conductance F :

$$F = \frac{Q}{P_2 - P_1}.$$

Q étant le volume de gaz ramené à la pression de 1 μ qui traverse le dispositif quand la différence de pression entre les deux extrémités est $P_2 - P_1$. Par analogie avec la loi d'Ohm, on écrit :

$$P_2 - P_1 = Q(1/F) = QR$$

et R est appelé résistance. Dans les canalisations complexes les résistances se calculent comme les résistances électriques. Si S_p est le débit de la pompe et F la conductance totale des canalisations entre la pompe et l'ampoule à distiller et si S est le débit à l'entrée de l'ampoule, $1/S$ et $1/S_p$ sont assimilables à des résistances et on peut appliquer la relation :

$$1/S = 1/S_p + 1/F.$$

On a alors le débit utile :

$$S = S_p.F/(S_p + F).$$

Il nous faut donc évaluer F. Les facteurs F des conduits de forme géométrique simple sont calculables par la formule de Knudsen :

$$F = 1/W.\sqrt{\rho}$$

où ρ est la densité du gaz à la pression de 1 bar et à la température de 27° C et W une constante qui tient de la forme géométrique et des dimensions du dispositif et qui est donnée par la formule :

$$W = 3/16\sqrt{2\pi}\int_0^l H/A^2 dl$$

où, l est la longueur du tube ;

H est le périmètre de la section droite du tube ;

A est la surface de la section droite du tube.

Les calculs ont été faits pour l'air à 25° C pour les canalisations de forme géométrique simple. Si on opère avec un autre gaz de masse moléculaire M et à une température T, il faut multiplier F par le facteur $\sqrt{29/M}.\sqrt{T/298}$ pour tenir compte de la variation de la densité gazeuse. Nous ne reproduirons pas le calcul propre à

notre installation qui est un calcul numérique sans intérêt. On a trouvé pour le facteur F de l'installation complète, dans les conditions d'emploi : 0,523 litre/seconde. Le débit de la pompe doit donc être tel que :

$$1/0{,}339 = 1/S_p + 1/0{,}523.$$

Ce qui donne $S_p = 0{,}97$ litre/seconde, soit 58,2 litres/minute.

La pompe que nous utilisions est une pompe à diffusion d'huile CH 63-10 de la C. G. R. ; son débit est de 170 litres/seconde sous 10^{-3} mm de mercure, ce qui est suffisant si la décomposition n'est pas trop importante. Ce débit de 170 litres/seconde peut paraître excessif, mais remarquons que, si le taux de décomposition passe à 1,5 p. 100, on trouve pour le débit $S_p = 1\,200$ litres/minute. Il est évident que les conditions imposées par la conception de l'ampoule à distiller et par l'instabilité des produits de départ font que la pompe travaille dans de mauvaises conditions. Une brusque décomposition du produit suffirait à la désamorcer, c'est d'ailleurs ce qui était arrivé lors des premiers essais, mais ceci ne s'est jamais produit avec notre installation ce qui montre, en passant, que sous 10^{-3} mm de mercure, on peut distiller les alcoxydes stanniques avec un taux de décomposition qui n'est pas supérieur à 2 p. 100. Pour amorcer la pompe à diffusion nous nous sommes conformés aux indications du constructeur en utilisant une pompe à palettes C. G. R. A-25.

CONCLUSION

Le but de notre travail était de préparer une série d'alcoxydes de l'étain tétravalent suffisamment importante pour pouvoir tirer, sur leurs propriétés, des conclusions valables pour tous ces alcoxydes.

Dès le début de ce travail, de graves difficultés, à caractère purement expérimental, ont surgi en raison de l'extrême sensibilité de ces produits à l'humidité, sensibilité incomparablement plus grande que celle qui a été constatée pour tous les alcoxydes connus. On peut dire qu'un alcoxyde de l'étain tétravalent qui a été en contact avec l'atmosphère ne serait-ce qu'un instant est détruit. Ce qui fait que la série d'alcoxydes que nous présentons n'est pas aussi complète que nous l'aurions souhaitée. Même après ce travail, on ne peut pas dire que la préparation des alcoxydes de l'étain tétravalent soit chose aisée.

Longtemps nous n'avons obtenu que les premiers termes, qui sont des solides infusibles et indistillables, ceci en raison de leur nature polymère. Ce n'est qu'après avoir obtenu le diéthylate de tétraéthoxyde d'étain que nous avons pu obtenir, par alcoolyse, des

alcoxydes dérivant d'alcools plus élevés qui sont liquides, monomères et distillables, bien qu'il faille dans certains cas recourir à la distillation moléculaire. La température d'ébullition s'élève lorsque la longueur du radical alcoyle augmente parallèlement à l'augmentation de la masse moléculaire. Mais, pour un nombre d'atomes de carbone donné, la température d'ébullition est abaissée par une ramification du radical alcoyle. On remarque d'ailleurs que la variation de la température d'ébullition est rigoureusement parallèle à celle de la masse moléculaire mesurée par ébullioscopie dans un solvant donné. La distillation de ces produits a lieu sans décomposition notable sous des pressions de l'ordre du millième de millimètre de mercure, par contre sous des pressions de l'ordre du millimètre de mercure, quand la distillation est possible, elle a lieu avec une décomposition importante. Ceci nous a obligé à réaliser une installation de distillation moléculaire.

L'hydrolyse de ces composés a été étudiée dans différentes conditions. Les produits de cette hydrolyse sont des produits condensés, variables suivant les conditions expérimentales.

L'étude thermogravimétrique a permis d'étudier la stabilité thermique, bien que les produits volatils qui se forment n'aient pas été étudiés.

La réaction d'alcoolyse a fait l'objet d'une étude approfondie sous un double aspect :

— aspect préparatif : passage d'un alcoxyde correspondant à un alcool donné à l'alcoxyde correspondant à un autre alcool ;

— aspect cinétique de la réaction elle-même, dans le cas où l'alcool à substituer est le moins volatil.

L'action des magnésiens a fait l'objet de recherches systématiques, en faisant varier à la fois le radical du magnésien et celui de l'alcoxyde . Le passage aux tétraalcoyl-stannanes est très facile et se fait avec un excellent rendement.

L'étude de la désalcoylation par les chlorures d'acides a été amorcée, dans le cas de l'action des chlorures d'acétyle et de benzoyle sur le stannate d'éthyle.

Ce travail a nécessité la mise au point de nombreuses méthodes analytiques, appropriées à chaque cas, et fait appel à de nombreuses techniques expérimentales :

— Les rayons X ont servi à identifier les espèces chimiques minérales au cours des essais de préparation.

— La chromatographie en phase vapeur a, pour la première fois, été appliquée à des organo-métalliques. Elle a permis, en outre, des déterminations précises de rendements de réactions et le contrôle de tous les produits de départ.

— L'emploi de la thermobalance a permis une étude rapide de la stabilité thermique.

— La distillation moléculaire a permis de purifier les alcoxydes supérieurs.

Sans prétendre mettre un point final à la question, ce travail vient apporter une contribution à la connaissance des alcoxydes métalliques. De nombreuses études sont encore à faire, mais toute recherche portant sur ces produits est presque une « aventure » en raison de l'extrême sensibilité de ces alcoxydes à l'humidité et ce n'est sans doute pas demain que ce chapitre sera épuisé.

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

ANNEXE

LISTE DES ALCOXYDES DE L'ÉTAIN IV
connus en date du 18 octobre 1960.

$Sn(OMe)_4$.	A. Maillard, A. Deluzarche et J.-C. Maire. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 989 (9 avril 1957).
$Sn(OEt)_4$.	J. Meerwein et E. Geschke. — *J. prakt. Chem.*, 1937, **147**, 211.
$Sn(OEt)_4$, 2 EtOH.	P. A. Thiessen et O. Körner. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1931, **83**, 195.
$Sn(OPr_n)_4$.	A. Maillard, A. Deluzarche et J.-C. Maire. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 989.
$Sn(OPr_i)_4$.	D. C. Bradley, E. V. Caldwell et W. Wardlaw. — *J. Chem. Soc.*, 1957, 4775 (31 juillet 1957).
$Sn(OPr_i)_4$, Pr_iOH.	*Id.*
$Sn(OBu_n)_4$.	A. Maillard, A. Deluzarche et J.-C. Maire. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 989.
$Sn(OBu_s)_4$.	D. C. Bradley, E. V. Caldwell et W. Wardlaw. — *J. Chem. Soc.*, 1957, 4775.
$Sn(OBu_t)_4$.	*Id.*
$Sn(OAm_n)_4$.	J.-C. Maire. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 1292.
$Sn(OAm_i)_4$.	*Id.*
$Sn(OCHMePr_n)_4$.	*Id.*
$Sn(OCHEt_2)_4$.	J.-C. Maire. — *Thèse Strasbourg*, 1961.
$Sn(OAm_t)_4$.	D. C. Bradley, E. V. Caldwell et W. Wardlaw. — *J. Chem. Soc.*, 1957, 4775.
$Sn(O\text{-}Hex_n)_4$.	J.-C. Maire. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 1292.
$Sn(OCHMeBu_n)_4$.	J.-C. Maire. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 1292.
$Sn(OCEt_2Me)_4$.	D. C. Bradley, E. V. Caldwell et W. Wardlaw. — *J. Chem. Soc.*, 1957, 4775.
$Sn(O\text{-}Cyclohexyl)_4$.	J.-C. Maire. — *Thèse Strasbourg*, 1961.
$Sn(O\text{-}Phényl)_4$.	J.-C. Maire. — *Thèse Strasbourg*, 1961.
$Sn(O\text{-}Hept_n)_4$.	J.-C. Maire. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 1292.
$Sn(OCHEtBu_n)_4$.	*Id.*
$Sn(OCEt_3)_4$.	J.-C. Maire. — *Thèse Strasbourg*, 1961.
$Sn(O\text{-}Oct_n)_4$.	J.-C. Maire. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 1292.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3629, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4347. — 12-1961.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La méthode des jets moléculaires.

Vu :

Strasbourg, le 12 janvier 1961,

Le Président de Thèse,

A. MAILLARD.

Vu :

Strasbourg, le 14 janvier 1961,

Le Doyen :

J.-H. VIVIEN.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 17 janvier 1961,

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg,
Président du Conseil de l'Université,

J.-F. ANGELLOZ.

J.-C. MAIRE